

# ACTA PHYSICA AUSTRIACA

UNTER MITWIRKUNG DER

ÖSTERREICHISCHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEgeben von

K.W. FRITZ KOHLRAUSCH UND HANS THIRRING

GRAZ

WIEN

SCHRIFTLEITUNG

PAUL URBAN

GRAZ

3. BAND, 1. HEFT

MIT 40 ABBILDUNGEN

(AUSGEGEBEN IM JUNI 1949)



WIEN  
SPRINGER-VERLAG

1949

## Richtlinien für die Abfassung von Beiträgen

**Allgemeines.** Die Arbeit soll klar und verständlich geschrieben sein. Es ist Rücksicht auf jene Leser zu nehmen, die nicht gerade an demselben Problem arbeiten. Auch ohne übermäßige und nicht verantwortbare Breite der Darstellung kann häufig ein eingefügter kleiner Satz dem Leser eine Stunde Nachdenken ersparen. Jede Niederschrift ist ein Ringen um das richtige Wort an der richtigen Stelle. Nur den wenigsten ist es gegeben, auf den ersten Anhieb schon das Optimum an Aufbau, Gliederung und Ausdruck zu erreichen. Meist wird dies erst nach mehrfachem Umarbeiten gelingen. Diese Mühe muß der Autor auf sich nehmen. Erstens schon in seinem eigenen Interesse, um nicht monatelange Arbeit durch unzweckmäßige Darstellung der Ergebnisse zu entwerten; zweitens im Interesse der Drucklegung, da nachträgliche stilistische Verbesserungen und Veränderungen so viel Mehrarbeit für den Setzer bedeuten, daß sie, selbst wenn die Kosten dem Autor angerechnet werden, bei den heutigen Verhältnissen als untragbar bezeichnet werden müssen. Eben diese Verhältnisse machen es den Herausgebern zur unabsehbaren Pflicht, Abhandlungen, die nach ihrem Dafürhalten den üblicherweise zu stellenden Anforderungen in dieser Hinsicht nicht voll entsprechen, zur Umarbeitung zurückzusenden.

Manuskripte sind entweder an die Herausgeber Prof. Dr. K. W. Fritz Kohrausch, Graz, Rechbauerstraße 12, oder Prof. Dr. Hans Thiring, Wien IX, Strudlhofgasse 4, oder an den Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5, zu richten.

**Umfang:** Obere Grenze etwa ein Druckbogen; längere Abhandlungen sind zu unterteilen

**Außere Form:** Maschinenschrift; einseitig beschriebene, fortlaufend bezifferte Blätter, linksseitig mit breitem freiem Rand.

**Titelkopf:** Titel der Arbeit (soll bereits unmißverständlich kennzeichnend für den behandelten Gegenstand sein). Darunter der Name des Verfassers mit ausgeschriebenem Vornamen. Darunter Angabe des Institutes, aus dem die Arbeit stammt, oder Privatanschrift des Verfassers; darunter: „Mit . . . Abbildungen.“

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

### 3. Band/1. Heft

### Inhaltsverzeichnis

	Seite
Oswatitsch, Klaus. Fortschritte der Gasdynamik . . . . .	1
Székely, Angelika. Leitfähigkeit ionisierter Luft im hochfrequenten Wechselfeld . . . . .	22
Glaser, Walter. Auflösungsvermögen und Grenzvergrößerung des magnetischen Übermikroskops in ihrer Abhängigkeit von Voltgeschwindigkeit und magnetischer Feldstärke . . . . .	38
Skudrzyk, Eugen. Das Geheimnis der Stradivarigeigen . . . . .	52
— — Die mechanisch-biologische Wirkung des Ultraschalles auf Grund der Analogie zwischen Schall und Wärme . . . . .	56
Porod, Günther. Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Anordnung der kolloiden Teilchen in dichtgepackten Systemen . . . . .	66
Ledinegg, E., und E. Fehrer. Über neue Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im cm-Wellen-Bereich . . . . .	82
Musil, Alois. Neue Ergebnisse der Marguleschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken . . . . .	111
Przibram, Karl. Zur Lichemission des Europiums . . . . .	126
Buchbesprechungen . . . . .	130

112715

# Fortschritte der Gasdynamik.

Von

**Klaus Oswatitsch**, Emmendingen (Breisgau).

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 25. Oktober 1947.)

## 1. Einleitung.

Wie alle weiter entwickelten Gebiete der Naturwissenschaften verlangt auch die Strömungslehre eine Aufteilung in Unterabschnitte, denn eine allgemeine Behandlung dieses verwickelten Gebietes erscheint unmöglich. So gelangt man durch Idealisierung beispielsweise zur Lehre von der Potentialströmung volumenbeständiger Flüssigkeiten, zur Lehre von den Grenzschichten und zur Lehre von den zähen Strömungen. Die Gasdynamik stellt als Lehre von den Strömungen kompressibler Medien nun keine solche Idealisierung dar. Im Gegenteil, sie ist die allgemeinste Form der Strömungslehre.

Die allgemeinen Integralsätze der Gasdynamik, wie der Impulssatz, die Kontinuitätsbedingung und der Energiesatz, enthalten daher die entsprechenden Integralsätze für inkompressible Medien und für Grenzschichten als Spezialfall. Die Ähnlichkeitsgesetze, welche aus der allgemeinsten Form der für die Gasdynamik geltenden Differentialgleichungen gewonnen werden, enthalten alle wesentlichen Kennzahlen der allgemeinen Strömungslehre. Lediglich einige Gebiete, welche an die typischen Eigenschaften der Flüssigkeiten gebunden sind, wie etwa die Strömung in offenen Gerinnen oder die Kavitation (Hohlraumbildung), bilden hier eine Ausnahme.

Zu den meisten Abschnitten der Strömungslehre, wie zur Grenzschichtlehre, zur Turbulenz und zur Tragflügeltheorie, gibt es entsprechende Abschnitte der Gasdynamik. Sie sind oft nur wenig behandelt. Ihre Bearbeitung erfordert meist ein Beherrschung des entsprechenden Kapitels für inkompressible Strömung und ist auch dann meist nur in besonders einfachen Fällen möglich.

Es gibt allerdings, wie wir noch sehen werden, ein Gebiet der Gasdynamik, das kein unmittelbares Parallelgebiet der Strömungen volumenbeständiger Medien hat. Es ist die statio-

näre Überschallströmung. Es dürften sich sogar ähnlich wie für inkompressible Medien auch für sehr hohe Überschallströmungen besondere Vereinfachungen ergeben. Größere Fortschritte auf diesem Gebiet extremer Geschwindigkeiten sind allerdings noch nicht bekanntgeworden. Wir haben hier also den seltenen Fall, daß der allgemeinere Strömungstypus vor dem speziellen behandelt worden ist. Dies hat seinen Grund in dem Umstand, daß die Entwicklung der Gasdynamik im wesentlichen durch die Erfordernisse der Technik bedingt war.

Das Anwendungsgebiet der Gasdynamik ist groß. Es gehört dazu: die gesamte Flugaerodynamik bei hohen und höchsten Geschwindigkeiten, Strömungen in Wärmekraftmaschinen, bei welchen der Arbeitsprozeß mit den starken Druckänderungen auch starke Dichteänderungen bedingt, also auch Strömungen in Turbinen, Verdichtern, Rohrleitungen und die Vorgänge im Kanonenrohr (das innerballistische Problem). Probleme des Wärmetüberganges und der Verbrennung, bei welchen die starken Temperaturunterschiede entsprechende Dichteunterschiede hervorrufen. Wellenausbreitung mit großer Amplitude, wie sie bei Explosionen vorkommen, schließlich auch Probleme der Meteorologie, wo Dichteunterschiede durch die Schwerkraft und durch die unterschiedliche Temperatur der Luftmassen bedingt sind.

## 2. Die Machsche Zahl.

Schon am Stromfaden eines stationär fließenden, kompressiblen Mediums können wir manches Charakteristisches erkennen. Vernachlässigen wir innere Reibung und Schwerkraft, so ist nach der Eulerschen Gleichung die Zunahme der Geschwindigkeit  $w$  durch die Dichte  $\rho$  und den Abfall des Druckes  $p$  wie folgt gegeben:

$$\rho w \cdot dw = -dp. \quad (1)$$

Ist nun die Dichte  $\rho$  allein Funktion des Druckes  $p$ , so läßt sich Gl. (1) auch schreiben:

$$\frac{dw}{w} = -\frac{1}{w^2} \frac{dp}{d\rho}. \quad (2)$$

Daß wir hier die Dichte als nur abhängig vom Druck angenommen haben, bedeutet nach Vernachlässigung der inneren Reibung keine weitere Einschränkung innerhalb des Stromfadens. In einem Gas ist nämlich mit der inneren Reibung stets auch die Wärmeleitung unbedeutend. Das Gas strömt dann also adiabatisch, wenn nicht bei allzu großer Hitze Wärmestrahlung zu berücksichtigen ist. Für die Funktion  $p=p(\rho)$  ist die Adiabate zu nehmen. Unseren Voraussetzungen entsprechen im übrigen eine Fülle praktischer Fälle.

Nun ist die Schallgeschwindigkeit  $a$  gleich:

$$a^2 = \frac{dp}{d\rho}. \quad (3)$$

Bezeichnen wir ferner das Verhältnis von Geschwindigkeit zur örtlichen Schallgeschwindigkeit nach dem Wiener Physiker und Naturphilosophen *Ernst Mach* als *Machsche Zahl*  $M$ , so lautet Gl. (2) schließlich:

$$\frac{dw}{w} = -\frac{1}{M^2} \frac{d\rho}{\rho}. \quad (4)$$

Darnach ist die relative Dichteänderung  $d\rho/\rho$  bei Unterschallgeschwindigkeiten ( $M < 1$ ) stets kleiner, bei Überschallgeschwindigkeiten ( $M > 1$ ) stets größer als der relative Geschwindigkeitsabfall  $-dw/w$ . Dies ist nicht verwunderlich. Kleine Druckunterschiede oder kleine Druckstörungen breiten sich stets mit Schallgeschwindigkeiten aus. Druckwellen können sich also in Unterschallströmungen nach allen Richtungen ausbreiten. Druckunterschiede wirken hier unmittelbar geschwindigkeitsvermehrend. Die Dichteunterschiede sind nach Gl. (4) bei sehr kleinen *Machschen Zahlen* den Geschwindigkeitsunterschieden gegenüber praktisch zu vernachlässigen, das Gas kann hier einfach als inkompressibel angesehen werden. Mit zunehmender *Machscher Zahl* gewinnt die Dichteänderung an Bedeutung, doch ändert sich qualitativ nichts, bis Überschallgeschwindigkeit erreicht wird. Dann ist die Möglichkeit zum Druckausgleich beschränkt, denn stromaufwärts ist er jetzt unmöglich. Die Schallwellen können sich stromaufwärts nicht mehr bewegen. Dies hat zur Folge, daß das Medium nun vorzüglich Dichteänderungen und weniger Geschwindigkeitsänderungen unterworfen ist.

Bei hohen Überschallgeschwindigkeiten schließlich werden die Geschwindigkeitsänderungen unbedeutend. Rast hier das Gas in einen sich verengenden Kanal, so reagiert es mit Verdichtung, wie wenn es in einem Zylinder durch einen Kolben zusammengedrückt würde.

Die relative Druckänderung ist nach der Adiabatengleichung nur um das Verhältnis der spezifischen Wärmen (bei Luft von Zimmertemperatur etwa 1,4) größer als die relative Dichteänderung. Die Druckunterschiede sind also bei kleiner *Machscher Zahl* ebenfalls klein, aber nicht „unbedeutend“. Sie vermögen trotz ihrer Kleinheit, wesentliche Geschwindigkeitsunterschiede hervorzurufen. Zur Erzeugung von Überschallgeschwindigkeiten müssen allerdings auch die Druckunterschiede groß sein. Ein Druckabfall auf etwa die Hälfte des Ausgangsdruckes beschleunigt Luft aus der Ruhe auf Schallgeschwindig-

keit. Zur Erzeugung von  $M=2$  ist bereits ein Abfall auf 12% des „Ruhedruckes“ erforderlich!

Die Breite eines Stromfadens ist durch das Produkt  $\rho w$ , der Stromdichte, gegeben. In der Nähe von  $M=0$  ist die Dichteänderung unbedeutend, die Stromdichte nimmt hier wie die Geschwindigkeit  $w$  zu. Mit zunehmender Machscher Zahl hat die Dichteabnahme stets wachsenden Einfluß, die Stromdichte wächst weniger und ändert sich bei Schallgeschwindigkeit schließlich überhaupt nicht mit der Geschwindigkeit. Denn die relative Dichteabnahme ist nun der relativen Geschwindigkeitszunahme gleich geworden. Bei Überschallgeschwindigkeit fällt die Stromdichte mit der Geschwindigkeit (Abb. 2).

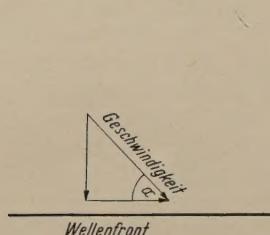


Abb. 1. Stehende Welle und  
Machscher Winkel.

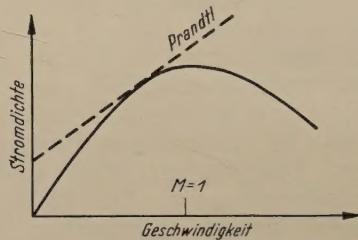


Abb. 2. Stromdichte in Abhängigkeit von  
der Geschwindigkeit.

Da der Stromfadenquerschnitt verkehrt proportional zur Stromdichte ist, wird die Unterschallströmung zwar in einer konvergenten, die Überschallströmung aber in einer divergenten Düse beschleunigt. Wieder sehen wir, daß sich eine Überschallströmung in einem sich verengenden Kanal unter *Verdichtung* des Gases verzögert. Zur Erzeugung von Überschallgeschwindigkeiten ist also neben einem starken Druckabfall ein konvergent-divergenter Kanal, eine Düse mit einer engsten Stelle, eine sog. Laval-Düse, nötig. Ein Loch in einer Wand kann als Grenzfall einer solchen Düse angesehen werden. Durch ein Loch in einem Vakuumkessel strömt Luft gerade mit Schallgeschwindigkeit. Sie strömt mit Unterschallgeschwindigkeit an und bildet im Kessel einen Freistrahrl von Überschallgeschwindigkeit. Dabei kann die Luft im Kessel bei höchstem Vacuum eine Maximalgeschwindigkeit nicht überschreiten, bei welcher sich ihr gesamter Wärmeinhalt in kinetische Energie der Translation verwandelt hat.

Bereits an der einfachen Laval-Düse, die vom schwedischen Ingenieur *de Laval* für Zwecke des Turbinenbaues entwickelt wurde, konnten wir den Einfluß der *Machschen* Zahl studieren. Wir wollen unsere Betrachtungen nun auf eine Strömungsebene ausdehnen.

Es handle sich zunächst um eine Überschallparallelströmung, in welche, durch eine kleine Störung hervorgerufen, eine Schallwelle hereingelaufen sei. Diese kann wohl quer zur Strömung laufen, nicht aber stromaufwärts. Ist die Normalkomponente der Strömungsgeschwindigkeit auf die Schallwellenfront gleich der Schallgeschwindigkeit (Abb. 1), so bleibt die Schallwelle in der Strömung stehen. Solche stehenden Schallwellen gehen von allen in einer Überschallströmung befindlichen kleinen Störkörpern aus. Ihr Winkel mit der Anströmrichtung, der „*Machsche Winkel*“, ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$w \sin \alpha = a.$$

Oder, ausgedrückt durch die *Machsche Zahl*  $M$ :

$$\sin \alpha = \frac{1}{M}. \quad (5)$$

Diese Gleichung gilt nicht nur für ebene, sondern auch für achsensymmetrische Strömungen, nicht nur für Parallelströmungen, sondern auch für beliebig geformte Überschallströmungen.  $\alpha$  bedeutet dann eben den Winkel zwischen Schallwellenfront und örtlicher Strömungsrichtung und  $M$  die örtliche *Machsche Zahl*. Nur muß der Drucksprung in der Störwelle klein sein, da sich Wellen großer Amplitude nicht mit Schall-, sondern mit Überschallgeschwindigkeit bewegen.

Gl. (5) gilt zumindest in größerer Entfernung vom Körper auch für die Kopfwelle und Schwanzwelle von Geschossen. *Ernst Mach* hat die in Interferometer- oder Schlierenaufnahmen zu beobachtende Geschoßkopfwelle als erster als stehende Schallwelle gedeutet, worauf die Bezeichnung der für die Gasdynamik so bedeutungsvollen „*Machschen Zahl*“ zurückgeht.

### 3. Die stationäre Unterschallströmung ohne Reibung.

Wir haben bereits gesehen, daß die Unterschallströmung der Strömung volumenbeständiger Medien qualitativ ähnlich ist. Bei der ersten ist allerdings jede Geschwindigkeitsvermehrung mit einer Dichteverminderung verknüpft. Eine beschleunigte Strömung entspricht darnach einer dichtebeständigen Strömung mit kontinuierlicher Quellenverteilung. Die verzögerte Strömung mit Dichteänderung kommt einer kontinuierlichen Senkenverteilung im dichtebeständigen Strömungsfeld gleich.

Die Voraussetzung der Drehungsfreiheit erlaubt die Einführung eines Geschwindigkeitspotentials. Dieses erfüllt bei ebener Strömung für das inkompressible Medium die *Laplace-sche Differentialgleichung*. Schafft man alle von der Dichte-

veränderlichkeit herrührenden Ausdrücke auf die rechte Gleichungsseite, so bilden sie die Quellen- und Senkenbelegung einer Poissonschen Gleichung, die die Potentialfunktion des kompressiblen Mediums erfüllt. Die Quellenverteilung selbst läßt sich dabei durch die Ableitungen der Potentialfunktion ausdrücken.

Es ist nun folgende Iteration möglich: Man nimmt zunächst die Lösung für ein volumenbeständiges Medium, also die Lösung der Laplaceschen Gleichung. Diese setzt man als erste Näherung für die Quellenbelegung auf der rechten Gleichungsseite der Poissonschen Gleichung ein und löst nun diese für die vorgegebenen Randbedingungen. Die gewonnene Lösung kann nun als zweite Näherung für die rechte Gleichungsseite verwendet werden und so fort. Es ist gezeigt, daß dieses von Rayleigh und Jantzen eingeführte Verfahren nur bei Unterschallströmung konvergiert. Der Rechenaufwand wächst mit jedem Schritt stark an. Mehrere Iterationen sind daher nur bei einfachsten Beispielen möglich.

Ersetzt man die kontinuierliche Quellenverteilung durch eine beschränkte Zahl von Punktquellen, so läßt sich der Rechenaufwand verringern. Insbesondere steigt er dann nicht mehr mit der Zahl der Iterationsschritte. Doch werden die Grenzen auch dieses Iterationsverfahrens durch die Schallgeschwindigkeit gegeben sein.

Eine andere, nach Prandtl und Glauert benannte Näherung besteht darin, daß man die Stromdichte als lineare Funktion der Geschwindigkeit ansetzt, was ja für  $M=0$ , also die dichtenbeständige Strömung, zutrifft. Man nähert die Stromdichte-Kurve im Punkte der Anströmgeschwindigkeit durch ihre Tangente (Abb. 2). Natürlich kann diese Näherung nur für eine nicht zu stark gestörte Parallelströmung richtig sein. Durch eine affine Verzerrung der Koordinate quer zur Anströmrichtung und der Geschwindigkeitskomponente in Anströmrichtung gelangt man bei ebener Strömung wieder zu einer Laplaceschen Gleichung. Aus Abb. 2 geht hervor, daß die Näherung um so schlechter sein wird, je mehr man sich der Schallgeschwindigkeit nähert.

Iteriert man ähnlich dem Rayleigh-Jantzen-Verfahren mit der Prandtl-Näherung als Ausgangslösung, so erhält man schließlich das Iterationsverfahren von Prandtl. Auch hier kann man die Quellenbelegung in einer Anzahl von Punkten konzentrieren.

Die Prandtl-Glauert-Analogie wird ihrer Einfachheit halber am häufigsten benutzt. Sie läßt auch noch am ehesten Verbesserungen zu. Beispielsweise erhält man verschiedene Resultate, je nachdem man die Analogie auf die Potentialfunktion oder Strom-

funktion anwendet. Durch Mittelung zwischen diesen Lösungen erreicht man eine bessere Näherung der wirklichen Strömung. Nach *Tschaplin* kann man mit Vorteil die Adiabatengleichung, welche die Funktion  $p(\rho)$  gibt, durch eine Gerade approximieren. Dies entspricht einem Gas, das die maximale Stromdichte bei der maximalen Geschwindigkeit erreicht. Der gleiche Autor führte auch bereits Potential- und Stromlinien anstatt der gewöhnlichen kartesischen Koordinaten als unabhängige Veränderliche ein. Auf diesen beiden letztgenannten Wegen wurden in den letzten Jahren auch verbesserte Formeln für die Druckverteilung an Körpern gewonnen. Die Erfahrung zeigt, daß alle diese Korrekturen der *Prandtl*schen Regel gute Ergebnisse bis an die Schallgeschwindigkeit heran liefern.

Der achsensymmetrische Fall ist stets etwas schwieriger zu behandeln als der ebene Fall. Dies ist aber nicht durch die Dichteänderlichkeit, sondern durch die Achsensymmetrie bedingt. Schon für konstante Dichte erfüllt das Geschwindigkeitspotential für Achsensymmetrie nicht mehr die *Laplacesche Gleichung*. Der physikalische Grund ist der, daß in der Umgebung der Achse eine verschwindend kleine Menge fließt, welche die weitere Umgebung nur unbedeutend zu beeinflussen vermag.

Von den räumlichen Strömungen wird am meisten die Tragflügelströmung interessieren. Auch die *Prandtl*sche Tragflügeltheorie läßt sich im Rahmen der *Prandtl*schen Regel übertragen.

Dieser Überblick, in dem wir nur einen Teil der einfachsten Methoden anführten, mag gezeigt haben, daß die Lösungsverfahren jenen für die dichtebeständige Strömung stark ähneln. Die Beeinflußbarkeit der gesamten Unterschallströmung durch eine irgendwo auftretende Störung äußert sich mathematisch eben in der Tatsache, daß die beschreibende Differentialgleichung, wie die *Laplacesche Differentialgleichung* selbst, von elliptischem Typus ist.

#### 4. Die stationäre Überschallströmung ohne Reibung.

In einer Überschallströmung vermag, wie wir bereits gesehen haben, ein Körper lediglich das Gebiet hinter seiner Kopfwelle zu beeinflussen. Handelt es sich um stetige Zustandsänderungen, so läßt sich die Strömung aus einer sehr großen Zahl kleiner Störungen aufbauen. Die Kopfwellen oder Störwellen gehorchen dann überall Gl. (5), man nennt sie *Machsche Linien*. In Abb. 3 können die Endpunkte des Kurvenstückes  $C$  die Punkte innerhalb des dreieckförmigen Gebietes nicht beeinflussen, weil diese vor den „Kopfwellen“ der Endpunkte liegen. Insbesondere hängt der Zustand im Punkte  $P$  lediglich von den

Zuständen auf dem Kurvenstück  $C$  ab, und nicht von den Zuständen auf einer etwa möglichen Fortsetzung von  $C$ . Die Vorgabe der Geschwindigkeitsverteilung auf diesem Kurvenstück muß also ausreichen, um die Geschwindigkeit nach Größe und Richtung in  $P$  zu berechnen.

Dieses Verhalten hat kein Äquivalent bei der stationären Unterschallströmung. Es weist auf einen nicht analytischen Charakter der in Frage kommenden Funktionen hin. Eine analytische Funktion ist ja durch Vorgabe ihrer Werte auf einer endlichen Strecke völlig bestimmt. D. h., wir können die Werte der Verteilungsfunktion außerhalb von  $C$  nicht ändern, ohne die Werte auf  $C$  und hiermit in  $P$  mitzuändern. Die stationäre Überschallströmung entspricht vielmehr einem bekannten instationären Problem, nämlich jenem der Wellenausbreitung. Bei dieser ist das Feld vor der heranlaufenden Welle ebenfalls unberührt von dem, was hinter der sich fortbewegenden Welle vorgeht. Mathematisch drückt sich das Verhalten der stationären Überschallströmung darin aus, daß die beschreibende Differentialgleichung oder die Differentialgleichungen hyperbolischen Charakter haben. Damit haben sie den Typus der Wellengleichung.

Um die Berechnungsmethoden für die stationäre ebene oder achsensymmetrische Überschallströmung zu skizzieren, gehen wir nochmals auf Abb. 1 oder 3 zurück. Wir legen die Koordinaten der hydrodynamischen Gleichungen — etwa der Kontinuitätsbedingung und der *Euler*-Gleichungen, welche nur erste Ableitungen linear enthalten — so, daß eine Richtung die *Machsche Linie* in einem Punkte tangiert, die andere normal von ihr wegführt. Nun sind aber die Zustände auf der *Machschen Linie* und hiermit auch die Ableitungen längs dieser unberührt davon, was vor der Welle geschieht. D. h. aber, daß die Differentialgleichung, auf die genannte Richtung transformiert, lediglich Ableitungen längs der *Machschen Linie* enthält.

Den Wellenfronten kommen also ganz ausgezeichnete Eigenschaften zu. Man bezeichnet sie als „charakteristische Grundkurven“ und die darauf aufgebauten Rechenverfahren als Charakteristikenmethoden. Ein hyperbolisches Gleichungssystem hat zwei Scharen von charakteristischen Grundkurven, die im Falle der Überschallströmung überall die Richtung der beiden, von einem beliebig angebrachten kleinen Störkörper ausgehenden *Machschen Linien* haben. Es ist nicht vorteilhaft, erst ein Potential oder eine Stromfunktion einzuführen und hiermit eine Differentialgleichung zweiter Ordnung zu haben. Man reduziert möglichst auf zwei lineare Differentialgleichungen erster Ordnung und führt die *Machschen Linien* als Koordinaten ein. Damit hat man dann sofort ein System, von welchem

jede der beiden Gleichungen nur Ableitungen in je einer einzigen Richtung enthält.

Für genügend kleine Abstände kann die durch den Punkt  $P$  und das Kurvenstück  $C$  gebildete Figur (Abb. 3) als Dreieck angesehen werden. Die Zustände — etwa Betrag und Richtung der Geschwindigkeit — seien in den Endpunkten von  $C$  gegeben. Es läßt sich zeigen, daß mit dem Geschwindigkeitsbetrag auch die Schallgeschwindigkeit bekannt ist. Dann ist auch die *Machsche Zahl* und mit Gl. (5) die Richtung der *Machschen Linien* gegeben, womit der Punkt  $P$  festgelegt ist. Die auf die *Machschen Linien* als Koordinaten gebrachten Differentialgleichungen, als Differenzengleichungen geschrieben, enthalten als Unbekannte lediglich die beiden Zustandsgrößen in  $P$ . Der Abstand von  $P$  zu den Endpunkten von  $C$  kann ja einfach der Abb. 3 entnommen und hiermit der Zustand in  $P$  leicht berechnet werden.

In den einfachsten Fällen ist das beschreibende Differentialgleichungssystem nicht nur linear, sondern sogar linearhomogen. In diesem Fall, etwa der ebenen adiabatischen,

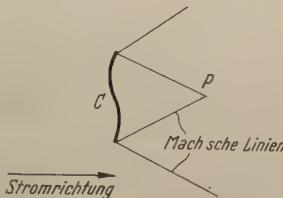


Abb. 3. Einflußzonen bei Überströmung.

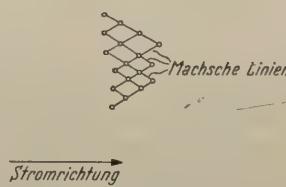


Abb. 4. Schrittweise Berechnung im Gitterpunktverfahren.

stationären Überschallströmung, fällt der Abstand von  $P$  zu dem Endpunkte von  $C$  aus den Gleichungen heraus. Gerade für die ebene Überschallströmung wurde das erste Charakteristikenverfahren von *Prandtl* und *Busemann* entwickelt. Es wurden dabei die Strömungszustände in kleinen Feldern als konstant angesehen (Felderverfahren). Doch ist in allen jenen Fällen, in welchen Abstände vorkommen, das hier geschilderte Gitterpunktverfahren vorzuziehen und in den einfachsten Fällen dem Felderverfahren mindestens gleichwertig.

Ist der Zustand in einer Anzahl von Punkten, etwa im Anströmgebiet, bekannt, so kann also schrittweise aus zwei Punkten stets ein neuer berechnet werden (Abb. 4). Die Bedingungen an Wänden oder freien Strahlrändern bieten keine Schwierigkeiten und sollen hier nicht weiter studiert werden. Typisch für die Methode ist es, daß die gesuchten Punkte nicht direkt, sondern indirekt durch ihre Lage auf bestimmten *Machschen Linien* vorgegeben sind. Ein Vorteil aller Charak-

teristikenmethoden besteht darin, daß die Körperberandungen nicht analytisch, sondern einfach durch eine Kurve auf dem Zeichenbrett vorgegeben sein müssen. Auf diesem wird das Verfahren vorwiegend konstruktiv durchgeführt. Ein Nachteil der nicht analytisch gegebenen Resultate besteht allerdings darin, daß die Abhängigkeit von gewissen Parametern — etwa der *Machschen* Zahl der Anströmung im Unendlichen — nicht formelmäßig gegeben wird.

Für einfache Fälle, wie die Umströmung flacher Profile oder schlanker Rotationskörper, lassen sich allerdings oft sehr einfache Formeln angeben.

Auch gewisse räumliche Überschallströmungen wurden bereits untersucht. Man wählte dabei möglichst Aufgaben, bei welchen man mit zwei Ortskoordinaten auskommt. Drei Ortskoordinaten verursachen besonders bei konstruktiven Verfahren schon in einfachsten Fällen großen Aufwand. Allein die Darstellung der gesamten Strömung muß dann im Raum erfolgen!

Das unter kleinem Winkel angestellte Geschoß ist öfters behandelt. Doch erfordert die Rechnung noch viel Arbeit. Die Geschwindigkeitsverteilung auf dem kreisförmigen Rand eines Geschoßquerschnittes kann dabei als sinusförmig angesehen werden.

Auch die Strömung am Rande eines unendlich ausgedehnten wenig angestellten Flügels ist für einige Beispiele berechnet. Im Raum ist der Einfluß eines Körpers durch einen Kegel begrenzt, wie man am fliegenden Geschoß leichter erkennt. Wird ein Flügel nun unter einem Winkel abgeschnitten (Abb. 5),

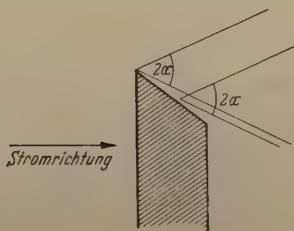


Abb. 5. Flügel ohne Randeneinfluß in Überschallströmung.

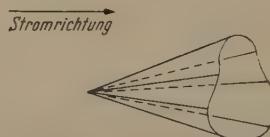


Abb. 6. Überschall-Kegelströmung.

der überall größer ist als der *Machsche* Winkel, so herrscht in jedem Längsschnitt des Flügels der Zustand der ebenen Strömung um diesen Schnitt, da sich das Abschneiden stromaufwärts nicht bemerkbar machen kann.

Man hat im übrigen bei diesen Problemen vielfach wieder elliptischen Charakter. Die Strömung um einen unendlich langen, beliebig geformten Kegel (Abb. 6) hängt z. B. nur von

den zwei Winkeln des räumlichen Polarkoordinatensystems mit der Kegelspitze als Zentrum ab. Auf Strahlen sind die Zustände konstant. Daher ist es in diesem Falle nicht mehr möglich, zu sagen, daß ein stromabwärts gelegener Punkt stromaufwärts nicht mehr zu wirken vermag. Dies scheint zunächst überraschend. Läßt man aber beim allgemeinen Wellenausbreitungsproblem bei Unterschallströmung in der Ebene das instationäre Glied weg, so bleibt ebenfalls eine elliptische Differentialgleichung übrig. Schnitte von Hyperboloiden können auch Ellipsen geben, während ein Schnitt eines Ellipsoides nie eine Hyperbel gibt.

## 5. Die stationäre Strömung im Schallbereich.

Nachdem wir in zwei Abschnitten von Fortschritten sprechen konnten, wird nun von Schwierigkeiten die Rede sein, oder — optimistischer ausgedrückt — von einem Gebiet, von welchem man sich noch Erfolge erhoffen kann. Die grundsätzliche Verschiedenheit von stationärer Unter- und Überschallströmung läßt ja für eine gemischte Strömung wenig Gutes erwarten.

Wir beschränken uns auf zwei unabhängige Veränderliche. Zwischen dem bisher behandelten elliptischen Typus der Unterschallströmung und dem hyperbolischen Typus der Überschallströmung steht der parabolische Typus der Schallströmung. Seine Eigenschaften sind schon von den Problemen der gewöhnlichen Wärmeleitung und von der Grenzschichtströmung her weitgehend bekannt. Er hat aber für unseren Problemkreis nur untergeordnete Bedeutung, da er nur auf einer Linie, der Schallisotache, auftritt. Beiderseits dieser Kurve sind die Gleichungen elliptisch oder hyperbolisch abhängig von der jeweiligen *Machschen Zahl*, also abhängig im wesentlichen von der Geschwindigkeit. Das bedeutet, daß das Differentialgleichungssystem mit den Ortskoordinaten als unabhängige Veränderliche für schallnahe Strömung in den Geschwindigkeitskomponenten wesentlich nicht linear ist. Die Geschwindigkeit taucht nicht nur in den Ableitungen, sondern auch in deren Koeffizienten auf, und kann dort auch nicht näherungsweise als konstant angesehen werden. Auf diesem Gebiet haben die Mathematiker noch wenig vorgearbeitet. Die Behandlung der Probleme ist hier außerordentlich schwierig, da sich Lösungen nicht mehr superponieren lassen.

Die einfachsten exakten Lösungen bieten nicht viel Interessantes. Nach Einführen von Polarkoordinaten kann man die Lösungen suchen, welche etwa nur vom Radius, nicht aber vom Koordinatenwinkel abhängen. Man erhält so die Unter- und Überschall-Quellströmung. Es gibt einen kleinsten Kreis, innerhalb dessen keine Lösung existiert. Es ist der Kreis, auf

welchem die maximale Stromdichte, also die Schallgeschwindigkeit (Abb. 2), herrscht. Eine Lösung gibt außerhalb dieses Kreises radiale Überschall-, die andere radiale Unterschallströmung.

Der Potentialwirbel zeigt dieselbe Geschwindigkeitsverteilung für inkompressible wie für kompressible Strömung, weil er in beiden Fällen aus derselben Gleichung für die Drehungsfreiheit abgeleitet wird. Die kompressible Strömung zeigt auch hier einen inneren Kreis als Grenze der Strömung, die nun durch die Maximalgeschwindigkeit gegeben ist. Weiter draußen herrscht Schallgeschwindigkeit auf einem Kreis. Da dieser nun aber Stromlinie ist, führt auch bei dieser Lösung keine Stromlinie über die *Machsche Zahl*  $M=1$  hinweg.

Im Überschallbereich gibt es eine Lösung, deren Werte lediglich vom polaren Winkel, nicht aber vom Radius abhängen, die *Prandtl-Meyer-Expansion*. Sie beginnt erst bei der Schallgeschwindigkeit, spielt allerdings für die Überschallströmung eine große Rolle.

Nach *Tschaplin* und *Molenbroek* führt man mit Vorteil die Geschwindigkeitskomponenten als unabhängige Veränderliche ein. Man kommt so zu einem wirklich linearen Gleichungssystem, in welchem sich nun Lösungen superponieren lassen, etwa die Quelle und der Potentialwirbel. Dabei können nun natürlich nur solche Geschwindigkeiten auftreten, welche nach Betrag und Richtung in allen Ausgangslösungen enthalten sind. Immerhin gewinnt man auf diese Weise neue Lösungen, welche über die Schallgrenze hinwegführen. Irgendwo im Überschallbereich wird dann in der Regel eine Grenze erreicht, über die hinweg sich die Strömung nicht fortsetzen lässt.

Dies kann uns aber schon bei sehr einfachen Aufgaben passieren. Schreiben wir an einer Stelle einer sich weiter stark verengenden Düse eine hohe Unterschallgeschwindigkeit vor, so wird die maximale Stromdichte ( $M=1$ ) an einer Stelle erreicht, an welcher sich die Düse noch weiter verengt. Wie bei der Schallquelle, die durch Umkehrung der Geschwindigkeit auch als Senke angesehen werden kann, hat die Strömung dort mathematisch ihr Ende.

Das Vorschreiben von Geschwindigkeit erweist sich wohl für die rechnerische Behandlung als sehr praktisch, im Versuch hingegen werden im allgemeinen Drucke oder allenfalls Durchflußmengen vorgegeben. Danach erscheinen die erwähnten Grenzlinien eher mathematisch als physikalisch interessant.

Die Superposition der Lösungen im Geschwindigkeitsplan (Hodographen) führt bisher nie zu einer Strömung, welche das Geschwindigkeitsfeld in der Nähe eines Körpers, etwa eines Tragflügelprofils, darstellt. An diesem bilden sich bei Anströ-

nung mit hoher *Machscher Zahl* (etwa ab  $M = 0,80$ ) lokale Überschallgebiete aus. Es werden ja gerade an den Rändern stets die höchsten Geschwindigkeiten erreicht. Gerade aber das Umströmungsproblem eines, wenn auch sehr schlanken Profils ist für die künftig erwarteten Fluggeschwindigkeiten von außerordentlicher Bedeutung.

Die Randbedingungen im Hodographen einzuführen, führt zu großen Schwierigkeiten. Da eine Geschwindigkeit mehrmals in der Strömungsebene erreicht wird, überdeckt die Lösung den Hodographen ebenfalls mehrfach.

Strömungen in Düsen lassen sich mit Näherungsmethoden einigermaßen beherrschen. Für die Umströmungen schlanker Profile kennt man Ähnlichkeitsgesetze, mit deren Hilfe man verschieden dicke Profile bei verschiedenen *Machschen Zahlen* vergleichen kann. Insbesondere weiß man, daß die Unter- und Überdrucke bei Anströmung mit Schallgeschwindigkeit der Potenz  $2/3$  des Dickenverhältnisses proportional sind.

Das ungelöste Problem des lokalen Überschallgebietes in der Unterschallströmung hat sein Gegenstück im ungelösten Problem der lokalen Unterschallgebiete, welche gern in Überschallströmungen unmittelbar hinter der Kopfwelle am Körper auftreten. Stets sind die sich nach allen Richtungen auswirkenden Unterschallströmungen und Überschallgebiete mit ihren begrenzten Einflußzonen aneinanderzufügen.

## 6. Verdichtungsstöße und Strömungsverluste.

Da sich Strömungen mit hoher Geschwindigkeit praktisch immer auch bei hohen *Reynolds-Zahlen* abspielen, spielt innere Reibung nur in einer schmalen Grenzschicht nahe am Körper, in welcher die Geschwindigkeit sehr rasch auf 0 abfällt, eine Rolle. Wir erwähnten ja schon, daß die stetige Strömung in Stromfäden praktisch adiabatisch erfolgt. Der Schluß aber, daß die Strömung bis nahe an den Körper heran deshalb als adiabatisch und verlustlos angesehen werden könnte, wäre falsch.

In Überschallströmungen treten nämlich unstetige Verdichtungen auf, die sogenannten Verdichtungsstöße oder Stoßwellen, welche mit Entropieanstiegen verbunden sind. Sie entstehen an Körpern mit konkaven Knicken, insbesondere an den Geschoßspitzen, wo die ankommende Stromlinie konkav geknickt wird. Expansionsströmungen sind in dieser Hinsicht stets harmlos, es zeigt sich, daß bei diesen die *Machschen Linien* in Strömungsrichtung immer divergieren. In Kompressionsströmungen hingegen konvergieren sie, laufen schließlich zusammen und ergeben die erwähnten Unstetigkeiten.

Es zeigt sich, daß die Verluste erst mit der dritten Potenz des Druckanstieges wachsen. Sind die Knicke klein oder ist die Strömung schallnahe, so ist die Abweichung von der Adiabate nur gering. Verluste bedeuten natürlich Widerstand. Dicke Körper und starke Anstellwinkel wird man also in der Überschallströmung vermeiden.

Eine Strömung mit Verlusten ist aber im allgemeinen nicht mehr drehungsfrei. Nach einem Entropieanstieg hat ein Gasteilchen bei einem bestimmten Druck eine verminderde Geschwindigkeit und eine erhöhte Temperatur. Münden Gasteilchen weit hinter der Störung in eine Parallelströmung, in der ja der Druck überall konstant sein muß, so hat das Teilchen höherer Entropie geringere Geschwindigkeit. Es herrscht also Drehung, welche von den Entropieunterschieden quer zur Strömung abhängt. Jedes Gasteilchen strömt zwischen Verdichtungsstößen außerhalb der Grenzschicht wohl isotropisch (adiabatisch), die Entropie unterscheidet sich aber auf den einzelnen Stromlinien.

Selbst schwache Verdichtungsstöße reichen weit in die Strömung hinaus. Da sich hinter ihnen also der Entropieanstieg auf langer Strecke nur wenig ändert, kann die Strömung mit sehr guter Näherung als drehungsfrei angesehen werden. Das gilt insbesondere für die schallnahe Strömung. Die Verluste sind aber sehr wohl von Bedeutung, weil die Entropie zwar wenig, aber auf breiter Front ansteigt. Auch bei schlanken Körpern ist daher Widerstand in Überschallströmung unvermeidlich.

Dieselbe Bedeutung wie für die stationäre Strömung haben die Verdichtungsstöße für die instationäre Wellenausbreitung, wie schon seit *Riemanns* klassischer Arbeit über Wellenausbreitung bei endlicher Amplitude bekannt ist.

## 7. Instationäre Strömungen.

Bei instationären Strömungen wird man sich in den meisten Fällen auf eine Ortskoordinate beschränken, um zusammen mit der Zeit nicht mehr als zwei unabhängige Veränderliche zu haben. Auf diese Weise lassen sich dann die Ausbreitung von ebenen Wellen, Zylinder- und Kugelwellen studieren. Außerdem kann man die Ausbreitung von Wellen beliebiger Amplitude in einem Kanal veränderlichen Querschnittes verfolgen, vorausgesetzt, daß man sich mit der Annahme konstanter Zustände in einem Kanalquerschnitt begnügt.

Die Äquivalenz aller dieser Probleme mit der stationären Überschallströmung, welche in der Unbeeinflußbarkeit der Teilchen vor der Wellenfront durch die Vorgänge hinter dieser begründet ist, erlaubt eine volle Anwendung der Charakteristikenmethoden. Dabei gestaltet sich die Rechnung für die

adiabatische ebene Strömung besonders einfach. Das Auftreten von Verdichtungsstößen ist ebensowenig wie bei der stationären Überschallströmung ein Hindernis für die Anwendung der Rechenverfahren. Verdichtungsstöße erhöhen lediglich den Rechenaufwand.

Das Aufsteilen der Kompression, das mit einem Abflachen oder Dilatation Hand in Hand geht, hat seinen physikalischen Grund in dem Umstand, daß die Teilchen höheren Druckes höhere Temperatur und hiermit höhere Schallgeschwindigkeit haben. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Störung steigt also mit dem Druck.

Bei Zylinder- und Kugelwellen nimmt, wie energetisch gar nicht anders möglich, die Amplitude mit zunehmendem Radius ab. Doch kann gezeigt werden, daß trotz dieses Effektes sich jede Welle zu einem Verdichtungsstoß aufsteilt, am spätestens natürlich die Kugelwelle.

In einer auf ein Zentrum zusammenlaufenden Zylinder- oder Kugelwelle muß die Amplitude anwachsen. In der Nähe des Zentrums werden dabei ungeheure Drucke und Temperaturen erreicht. Dieser Effekt findet seine praktische Verwertung im Hohlraumeffekt der Sprengladungen. Hier wie im Kanonenrohr kann dann von einem idealen Gas gar nicht mehr die Rede sein. Auch durch Strahlung und Dissoziation können die Vorgänge bedeutend beeinflußt werden. Vielfach kennen wir die thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe bei diesen extremen Temperatur- und Druckzuständen gar nicht. Die mathematische Behandlung dieser Aufgaben hingegen ist stets nur eine Frage des Aufwandes. Auch durch das Auftreten von Wärmetönungen ist den Verfahren keine Grenze gesetzt, und die Bemühungen sind lediglich auf eine Vereinfachung der Methoden zu richten.

Ein besonderes Kapitel der instationären Strömung bilden die periodischen Bewegungen. Sie spielen für das wichtige Problem der Flügelschwingungen eine bedeutende Rolle. Man begnügte sich bisher dabei mit kleinen Amplituden, berührte also nicht eigentlich das Gebiet der Gasdynamik. Wie weit man mit diesen Methoden aber die Verhältnisse im Bereich der Anströmung mit Schallgeschwindigkeit richtig erfaßt, müßte noch geklärt werden. Dafür wäre die Entwicklung von Berechnungsverfahren mit zwei Ortskoordinaten und der Zeit wünschenswert. Doch wurde bisher auf diesem Gebiet noch keine Arbeit veröffentlicht.

## 8. Strömungen mit Reibung, Turbulenz.

Der zähen Strömung, bei welcher die Trägheitsglieder den Zähigkeitsgliedern gegenüber vernachlässigt werden, kommt

in der Gasdynamik der hohen Geschwindigkeiten wegen kein praktisches Interesse zu. Sie blieb daher bisher unbehandelt.

Auch den laminaren Grenzschichten, deren Existenz an verhältnismäßig kleine *Reynolds-Zahlen* geknüpft ist, kommt für Gase in der Praxis untergeordnete Bedeutung zu. In der Versuchstechnik spielen sie aber eine größere Rolle. Ferner sind die Probleme des Wärmeüberganges bei starken Temperaturunterschieden oder bei Flüssigkeiten mit stark temperaturabhängiger Zähigkeit (Öle) der Reibungsströmung in Gasen stark verwandt und werden daher gerne gemeinsam mit ihnen behandelt. Bei den erstenen treten laminare Reibungsströmungen wiederholt auf. Sie sind daher bereits für Gase weitgehend behandelt. Dazu kommt, daß sie der mathematischen Behandlung bedeutend leichter zugänglich sind als die turbulenten Strömung.

Diese ist ja schon für inkompressible Medien ohne Temperaturunterschiede recht unbefriedigend behandelt. Nun kommt zur veränderlichen Dichte in der Gasdynamik stets auch die unterschiedliche Temperatur hinzu. Aus Versuchen weiß man, daß sich die Temperaturunterschiede bei Turbulenz in einer Schicht ausbreiten, die rund doppelt so groß ist als die Geschwindigkeitsgrenzschicht. Bei laminarer Strömung hingegen sind die beiden Schichten nahezu gleich dick, was für die mathematische Behandlung den turbulenten Schichten gegenüber ein bedeutender Vorteil ist.

Auch den Grenzschichten dürften in Überschallströmung besondere Eigenschaften zukommen. Von großer Bedeutung bei jeder Grenzschicht ist stets die verzögerte Strömung, die wegen des Druckanstieges in den langsamsten Schichten nahe am Körper gerne zu Rückströmungen und hiermit zur Ablösung der Strömung vom Körper führt. Nun sind aber Verzögerungen bei Überschallströmungen mit konkaven — und nicht wie bei Unterschallströmungen mit konvexen — Wandformen verknüpft. Eine Ablösung an einer konkaven Wandform würde nun aber die Strömung noch zu einer verstärkten Umlenkung zwingen, was man nicht gut erwarten kann. Tatsächlich zeigen zahlreiche Versuche, daß Überschallströmungen an konkaven Wänden außerordentlich starke Druckanstiege durchmachen, ohne daß sich eine im Zuge der Grenzschichttheorie inkompressibler Medien längst zu vermutende Ablösung einstellt.

Aus ähnlichen wie den eben angeführten Gründen muß man von geringfügigen Störungen an ebenen Platten bereits deutliche Druckschwankungen erwarten. Dies scheint sich im Versuch zu bestätigen.

Wenn die Grenzschichten an Körpern in der Regel auch sehr dünn sind, so ist zu berücksichtigen, daß die schallnahe

Strömung gegen Verdrängungswirkungen außerordentlich empfindlich ist, da die Stromdichte in der Nähe von  $M=1$  nahezu konstant ist. Dies führt zu einer gewissen Abhängigkeit der Druckverteilung auch an schlanken Profilen von der Reynolds-Zahl bei schallnaher Strömung. Es hat ferner eine außerordentliche Empfindlichkeit der schon weitgehend behandelten turbulenten Rohrströmung bei Schallnähe zur Folge. Bei letzterer verschaukelt sich der Zustand sogar auf, da alle Entropieanstiege die Strömung nur noch näher an die Schallgeschwindigkeit heranführen, sie also nur noch empfindlicher machen.

Trotz des geringen experimentellen Aufwandes sind Versuche über die turbulente Durchmischung am Strahlrand für Schall- und Überschallgeschwindigkeiten noch nicht bekanntgeworden. Theoretisch wurde die Aufgabe schon behandelt. Es läßt sich einsehen, daß hohe Überschallströmungen der turbulenten Durchmischung gegenüber stabiler sind als dichtebeständige Strömungen. Man beobachtet auch tatsächlich im Versuch mit ansteigender *Mach*scher Zahl abnehmende Breite der turbulenten Durchmischungszone.

## 9. Strömungen mit Wärmetönung.

Das Problem der Verbrennung und Detonation wurde schon sehr früh in einer Arbeit von *R. Becker* behandelt. Die dort berechneten Detonationsgeschwindigkeiten stimmen mit den Versuchen überein. Die Verbrennungsgeschwindigkeit in Gasen hingegen wird im wesentlichen durch chemische Vorgänge diktiert und ist also nicht eigentlich ein Problem der Gasdynamik. Ungeklärt geblieben ist bisher noch die Frage, wann die schnell fortschreitende, dem Verdichtungsstoß verwandte Detonation und wann die langsam ablaufende Verbrennung eintritt. Das Problem ist nicht nur für die Sprengstofftechnik, sondern auch für die Vorgänge der Kohlenwasserstoffverbrennung im Diesel- und Ottomotor von Bedeutung. Einige Fortschritte auf diesem Gebiet wurden allerdings in jüngster Zeit erzielt.

Der gewaltige Temperatur- und Druckabfall in Lavaldüsen führt nicht nur bei Wasserdampf (Dampfturbinen), sondern auch bei nicht entfeuchteter Luft zur Sättigung und schließlich zur Kondensation des Wasserdampfes. Dabei wird die Kondensationswärme frei, man hat es wieder mit einer Strömung mit Wärmetönung zu tun. Der Vorgang ist für die Versuchstechnik und für die Praxis aller mit Wasserdampf arbeitenden Wärmekraftmaschinen von Bedeutung. Das Problem ist weitgehend bearbeitet und geklärt. Es treten sehr starke Kondensationsverzögerungen auf, da die Zeit für die Einstellung thermodynamischer Gleichgewichtszustände fehlt.

## 10. Anwendungen.

Während wir die vergangenen Abschnitte in erster Linie den Grundlagen gewidmet und die technische Praxis vor allem zur Belebung der Vorstellung herangezogen haben, wollen wir in diesem Kapitel ausschließlich von Anwendungen sprechen. Es hat zunächst den Anschein, daß die Gasdynamik wegen ihrer Bedeutung für den Hochgeschwindigkeitsflug und für die Explosionsvorgänge in erster Linie für die Kriegstechnik von Interesse ist. Zweifellos hat sie in den letzten Jahren von dieser Seite ihre größten Impulse erhalten. Von gleicher Bedeutung ist diese in Richtung der Thermodynamik entwickelte Strömungslehre für den Bau von Strömungs- und Wärmekraftmaschinen. Gerade da ist sie für unser kleines Land von großem Interesse, da wir uns in größerem Maße nur Forschung auf Gebieten werden leisten können, die für eine exportindustrielle Verwertung in Frage kommen. Gestützt auf die große Zahl guter Ingenieure käme aber die Entwicklung hochwertiger moderner Strömungs- und Wärmekraftmaschinen (ähnlich wie in der Schweiz) sehr in Frage.

Wenn der Bau von Hochgeschwindigkeitsflugzeugen für Österreich als kleines Land mit zuwenig Eigenbedarf wohl kaum in Frage kommt, so wird es dennoch erforderlich sein, das Wesentliche hier zu wissen, um sich sein eigenes Urteil für die zukünftige Entwicklung und den Bedarf unseres Landes zu verschaffen. Ein einziger Fehleinkauf oder ein einziger Verlust eines modernen Hochgeschwindigkeitspassagierflugzeuges entspräche den Beschäftigungsunkosten von zehn Theoretikern während etwa einer Generation!

Bei den Anwendungen sind vor allem zwei Gruppen von Bedeutung. Die eine verlangt, im Bestreben, die Geschwindigkeiten zu steigern, eine Beschäftigung mit der Gasdynamik; man versucht, dabei die Vorgänge kennenzulernen und die unvermeidlichen Verluste möglichst herabzusetzen. Dies gilt für den Schnellflug und ähnlich für die Vermeidung der Detonation zugunsten der Verbrennung. In der zweiten Gruppe versucht man, durch Erzeugen dichteänderlicher Strömungen starke Temperaturunterschiede zu erreichen, welche dann einen guten thermodynamischen Wirkungsgrad gewährleisten.

In der ersten Gruppe interessiert vor allem die Strömung um das Tragflügelprofil. In der reinen stationären Unterschallströmung fällt mit der Reibung jeder andere Widerstand weg. Dieser kann also im wesentlichen auf den Reibungswiderstand reduziert werden. An der Profilnase und am Profilende herrscht Überdruck, in der Umgebung des Dickenmaximums hingegen Unterdruck. Völlig anders ist die Druckverteilung in der reinen Überschallströmung. Für diese bedeutet die plötzliche Umlen-

kung an der Profilnase (einen Vorstau gibt es hier ja nicht) eine Verengung des Stromfadens. Der Druck steigt hinter dem Verdichtungsstoß an der Profilnase sprunghaft. Die darauf folgende konvexe Krümmung des Profils gibt der Strömung wieder Raum, der Druck fällt, erreicht am Dickenmaximum seinen Wert im Anströmgebiet und fällt dann weiter bis zum Profilende. Danach herrscht vor dem Dickenmaximum Überdruck, hinter dem Dickenmaximum Unterdruck (Abb. 7); es

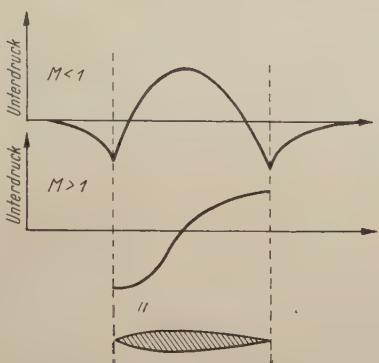


Abb. 7. Typische Druckverteilung am Profil bei Unter- und Überschallströmung.



Abb. 7. Skizze zum Pfeilungseffekt.

resultiert aus dieser Druckverteilung ein Widerstand, wie wir ihn schon energetisch erwartet haben. Berechnet wird er bisher stets aus den Drucken. Es ist für den Hochgeschwindigkeitsflug von größter Bedeutung, den Widerstand möglichst zu reduzieren. Tatsächlich läßt sich der *Mach-Zahl-Effekt* herabsetzen.

Ziehen wir einen unendlich breiten, senkrecht angeströmten Flügel (Abb. 8) in seiner Querrichtung mit großer Geschwindigkeit, so ändert sich die Druckverteilung nicht, während die *Machsche Zahl* der Anströmung nun bei Schräganblasung gesteigert wird. Daraus ist zu erkennen, daß wir von einem Pfeilflügel erheblich günstigere Resultate erwarten können als von einem ungepfeilten Flügel. Freilich werden in der Pfeilmitte ähnliche Effekte wie beim geraden Flügel auftreten. Im ganzen ergibt sich aber ein entscheidender Gewinn, so daß die zukünftige Flügelentwicklung sich diesen Pfeileffekt sehr zunutzen machen wird, zumal damit noch andere Vorteile verbunden zu sein scheinen.

In einer Wärmekraftmaschine wird das Arbeitsgas erst möglichst stark verdichtet, dann erhitzt und schließlich bei durch die Erwärmung erhöhtem Druck wieder expandiert. Im Verbrennungsmotor geschieht dies im Zylinder. In der Strömungsmaschine wird das Arbeitsgas (meist Luft) erst durch

einen Axial- oder Radialverdichter (Kompression), dann durch eine Brennkammer (Erhitzung) und schließlich durch eine Turbine (Expansion) getrieben. In einer stehenden Anlage resultiert die Leistung aus dem Überschuß an Drehmoment der Turbine gegenüber dem Verdichter. Beim Strahltriebwerk des Flugzeuges wird die Übergeschwindigkeit des aus der Turbine austretenden Strahles, welche die Aufgabe hat, den Verdichter anzutreiben, direkt zum Vortrieb verwendet.

Bei höheren Überschallgeschwindigkeiten ist die Stauwirkung so groß, daß ein richtiges Auffangen der Luft während des Fluges völlig einen Verdichter ersetzt. Nach Erhitzen der Luft, etwa durch Verbrennung von Benzin, wird sie durch eine Lavaldüse einfach expandiert und beschleunigt und gibt so den im Überschallbereich vorzüglichen Lorinantrieb. Er macht sich den im Überschallbereich für den Widerstand so ungünstigen Staueffekt zu nutze und wird uns die Möglichkeit geben, wahrscheinlich einst mit dreifacher Schallgeschwindigkeit und noch schneller zu fliegen. Danach fehlt uns für diese Geschwindigkeiten keineswegs ein Antrieb. Es sind aber andere Schwierigkeiten zu überwinden. Die einen sind die im Kurvenflug auftretenden ungeheuren Zentrifugalkräfte, andere ergeben sich aus der starken Reibungserwärmung der Flugzeugoberfläche (bei  $M=3$  etwa  $400^{\circ}$  C).

Im Verdichter- und Turbinenbau findet die Gasdynamik erst langsam Einlaß. Insbesondere kann man sich bei Verdichtern, die für große Verdichtungsverhältnisse jetzt mit vielen Stufen gebaut werden, eine bedeutende Vereinfachung erhoffen, wenn es gelingt, durch hohe Umdrehungszahlen, Überschallströmungen und damit starke Druckanstiege auf kurze Strecken zu erreichen. Entscheidende Erfolge sind hier vielleicht möglich, doch bisher noch nicht bekannt.

Es kommt dazu, daß in letzter Zeit auch auf dem Gebiete der Wärmetauscher — mit deren Hilfe Wärme möglichst verlustlos von heißeren Gasen auf kühtere übertragen werden — große Fortschritte erzielt wurden. Danach scheint man erst am Anfang der Entwicklung von Strömungswärmekraftmaschinen zu stehen.

Auch die innere Ballistik scheint noch wesentlich entwicklungsfähig zu sein. Man arbeitet beim Studium des Druckausgleiches im Kanonenrohr zweckmäßig mit massenfesten und nicht mit ortsfesten Koordinaten, um die Randbedingungen am bewegten Geschoßboden einfach berücksichtigen zu können.

Die Anwendung der Strömungslehre auf die Meteorologie ist erst ziemlich jungen Datums. Die für dieses Gebiet so entscheidenden Corioliskräfte bedingen bereits einen gewissen Schwierigkeitsgrad. Man hat daher hier bisher auf die Berücksichtigung der Dichteänderlichkeit wenn irgendmöglich verzichtet.

## 11. Schlußwort.

Es mag aufgefallen sein, daß ich in meinen Ausführungen jedes Zitieren von Arbeiten vermieden und das Nennen von Autoren sehr beschränkt habe. Diese habe ich nur dann erwähnt, wenn ein Verfahren oder eine Erkenntnis in den Büchern bereits fest an einen bestimmten Namen geknüpft ist. Die Zahl nützlicher Arbeit und erfolgreicher Bearbeiter ist so groß geworden, daß eine gerechte Erwähnung im Rahmen dieser Übersicht unmöglich erscheint. Außerdem sind wichtige Arbeiten der letzten Jahre oft nur schwer zugänglich und in wenigen Exemplaren vorhanden.

Wenn diese Zusammenfassung ein Bild der so bedeutungsvoll gewordenen Gasdynamik vermittelt hat und manchen Leser zu eigener Arbeit oder bei der eigenen Arbeit anregte, hat sie ihren Zweck erfüllt. Ganz entscheidende Aufgaben in den Grundlagen, wie der Übergang von Unterschall- zur Überschallströmung, der Übergang von Verbrennung zur Detonation, Grenzschichtfragen usw., sind noch ungelöst.

Die Anwendung der Gasdynamik auf die Technik mit ihren ungezählten großen und kleinen Fragen hat überhaupt erst begonnen.

# Leitfähigkeit ionisierter Luft im hochfrequenten Wechselfeld.

Von

Angelika Székely.

Physikalisches Institut der Universität Graz.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Januar 1948.)

## Einleitung.

In einer früheren Arbeit [1] wurden die Ergebnisse über das Ansteigen der Hochfrequenzleitfähigkeit ionisierten Argons bei wachsender Frequenz dargestellt. Es wurde in dieser Arbeit der Leitwert eines Plattenkondensators in einem Kathodenstrahlzosillographen mit Argonfüllung bei  $10^{-3}$  Torr Druck untersucht. Die unerwarteten Resultate dieser Untersuchung waren die Veranlassung, die schon früher einmal begonnenen und wegen ihrer Schwierigkeiten zurückgestellten Leitfähigkeitsmessungen an einer Apparatur, in der die Luft in einem Metallgehäuse bei verschiedenen Drucken durch einen hineingeschossenen Elektronenstrahl ionisiert wurde, wieder aufzunehmen. Nach zahlreichen zeitraubenden Versuchen gelang es, die Meßschwierigkeiten zu überwinden und sichere Ergebnisse zu erhalten, über die im folgenden berichtet wird.

## Versuchsanordnung und Meßmethode.

Die Apparatur wurde bereits im Jahre 1931 nach dem Muster der von *Lehmann* und *Osgood* [2] zur Untersuchung des Ionisationsvermögens von Elektronenstrahlen gebauten zusammengestellt: Ein Hochvakuumteil *H*, vgl. Abb. 1, in dem die Elektronen erzeugt und beschleunigt wurden (ein zylindrischer Raum von 7 cm Durchmesser und 7 cm Länge), war durch eine Kapillare *A* mit dem Metallgehäuse *M* ( $17 \times 12 \times 12$  cm) verbunden. In dieses konnte ein Faradaykäfig *F* (Zylinder von 2,7 cm Durchmesser und 4 cm Höhe) mit einer Zugvorrichtung *Z*, die durch einen Schliff zu bedienen war, nahe vor die kapillare Öffnung zur Messung der Strahlstärke herabgelassen werden; der Käfig hatte eine Öffnung von 0,6 cm

Durchmesser, die mit einer Schutzbленde  $S$  versehen und mit einem Drahtgitter überzogen war. Zur Druckregulierung war das Metallgehäuse bei  $R_1$  über eine Falle für flüssige Luft und ein Kapillarrohr mit einem Vorratsgefäß verbunden, in dem verschiedene Drucke hergestellt wurden. Zur Druckmessung diente ein bei  $R_2$  angeschlossenes verkürztes McLeod-

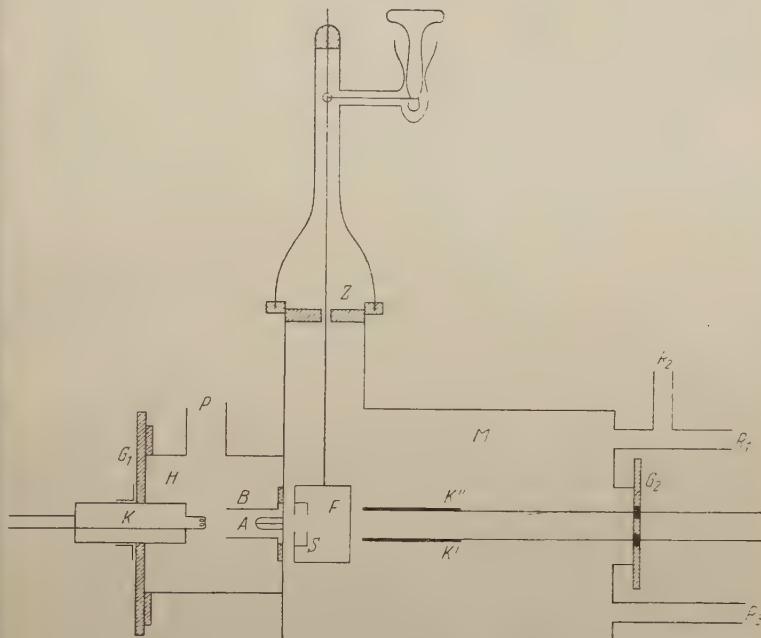


Abb. 1. Apparat zur Herstellung der Ionisation im Meßraum.

Manometer. Das Rohr  $R_3$  war mit der Pumpleitung  $P$  verbunden. Die Glühkathode  $K$ , die zur Erzeugung des Elektronenstrahls im Hochvakuumteil diente, wurde im Verlauf der Voruntersuchungen wiederholt umgebaut; am besten erwies sich schließlich die Ausführung nach Renninger [3]. Die Einrichtung zur Wasserkühlung der Kathode ist in der Zeichnung weggelassen. Die Kathode war in eine Glasplatte  $G_1$  gekittet, die auf dem geschliffenen Rand des zylindrischen Raumes  $H$  mit Fett aufgedichtet wurde. Ein Messingring um die Glasplatte (in der Zeichnung weggelassen), in den vier Schrauben so eingeschraubt waren, daß sie auf den Flansch des Rohres  $H$  drückten, ermöglichte eine Verschiebung der Glasplatte und auf diese Weise eine Zentrierung der Kathode im Hochvakuum. Als Glühdraht diente Wolframdraht von 0,008 cm Durchmesser und etwa 2 cm Länge, in zwei bis drei engen Spiralen ge-

wickelt. Die Spannung von 600 Volt zur Beschleunigung der Glühelektronen lag zwischen der auf negativem Potential gehaltenen Glühkathode und der auf die Vorderwand des geerdeten Metallgehäuses aufgeschraubten Anode A, einem vorn abgerundeten Messingzylinder von 0,5 cm Durchmesser und 1,7 cm Länge, der axial durchbohrt war; der Durchmesser der Durchbohrung, durch die der Elektronenstrahl in das Metallgehäuse eintrat, betrug 0,0060 cm. Ein Zentrierungszylinder B von 1,5 cm Durchmesser und 3 cm Länge (koaxial zu dem kapillar durchbohrten Anodenzyylinder) war isoliert auf die Vorderwand des Metallgehäuses aufgeschraubt; er wurde auf dem Potential der Glühkathode gehalten. Da mit hohen Strahlstärken gearbeitet werden mußte, viel höheren als den in der Anordnung von *Lehmann* und *Osgood* oder von *Renninger* verwendeten, erwies es sich als notwendig, die Kapillare, in der der Druckabfall vom Druck im Gehäuse M zum Druck im Hochvakuumteil H erfolgte, zweimal quer zu durchbohren (Durchmesser der Durchbohrung 0,15 cm), damit die durch den Elektronenaufprall auf die Kapillarenwand ausgetriebenen Gase genügend schnell abgesaugt werden konnten; es gelang, durch diese Kapillare Elektronenströme bis zu  $5 \cdot 10^{-6}$  A von ziemlich einheitlicher Geschwindigkeit hindurchzubringen. Die Prüfung der Homogenität des Elektronenstrahls geschah durch Messung des Elektronenstroms zum Faradaykäfig, wenn dieser an Gegenspannungen geschaltet war.

Zur Ausführung der Messungen der Leitfähigkeit der ionisierten Luft dienten zwei verschiedene Elektrodeneinsätze: entweder zwei ebene Kondensatorplatten K, K' ( $1 \times 5$  cm in 1,5 cm Entfernung), die in der Abbildung eingezeichnet sind, oder eine Spule aus blankem Kupferdraht (18 Windungen von 2 cm Durchmesser auf einer Länge von 8 cm). Die Zuführungen dieser Elektrodeneinsätze waren in eine Glasplatte  $G_2$  eingekittet, die als Verschlußplatte auf einem geschliffenen Metallring in der Hinterwand des Metallgehäuses mit Fett aufgedichtet wurde. Der Elektronenstrahl durchsetzte den Plattenkondensator in der Mitte zwischen den Platten; in der Spule verlief er axial. Der Zwischenraum zwischen Kapillarloch und Elektroden war gerade so groß, daß der Faradaykäfig Platz hatte.

Vor jeder Leitfähigkeitsmessung wurde der Käfig zur Feststellung der Strahlstärke herabgelassen und dann zur Erzeugung der Ionisation hochgezogen. Meist wurde nach Ausführung der Leitfähigkeitsmessung die Strahlstärkenmessung noch einmal wiederholt.

Die Meßmethode deckte sich im wesentlichen mit der in der älteren Arbeit[1] verwendeten. Zur Erzeugung der Hochfrequenzspannung an den Elektrodeneinsätzen diente ein Schwingungskreis, der als Resonanzkreis an einen Röhren-

erregten Primärschwingungskreis lose gekoppelt war. Bei den Messungen mit dem Plattenkondensator war dieser dem Kondensator des Resonanzkreises parallel geschaltet. Bei den Messungen mit der Spule lag diese in Serie mit der Spule des Resonanzkreises. Die durch die Ionisierung des Luftinhaltes des Gehäuses hervorgerufene Dämpfung und Verstimmung des Resonanzkreises wurde mittels eines lose angekoppelten Detektorkreises festgestellt. Der benützte Detektor war meist ein photoempfindlicher Bleiglanzdetektor, der gleichgerichtete Strom wurde mit einem Spiegelgalvanometer (Empfindlichkeit  $2 \cdot 10^{-9}$  A pro Teil) gemessen.

Die durch die Ionisierung hervorgerufene Dämpfung und Verstimmung des Resonanzkreises wurde in folgender Weise bestimmt: Zunächst wurde bei herabgelassenem Käfig auf Resonanz eingestellt, d. h. auf maximalen Ausschlag im Detektorkreis, sodann wurde der Käfig hochgezogen; durch die nun eintretende Ionisierung ging der Ausschlag im Detektorkreis zurück, es wurde am Drehplattenkondensator des Resonanzkreises um einen Betrag  $\Delta C$  nachgestimmt, bis wieder maximaler Ausschlag vorhanden war, der aber kleiner blieb als ohne Ionisierung. Der Wert  $\Delta C$  wird im folgenden als „Kapazitätsänderung“ bezeichnet. Diese Verstimmung ist durch die Änderung der Dielektrizitätskonstante der Luft unter dem Einfluß der Ionisierung hervorgerufen. Der Rückgang des Resonanzausschlages wird durch die Leitfähigkeit der ionisierten Luft verursacht. Um diese quantitativ zu bestimmen, wurden den Elektrodeneinsätzen im Ionisationsgefäß bei abgestellter Ionisierung bekannte Vergleichswiderstände, käufliche Hochohmwidderstände, die sorgfältig geeicht wurden, parallel geschaltet, und durch ein Interpolationsverfahren wurde die Größe jenes Vergleichswiderstandes ermittelt, der dieselbe Dämpfung wie die Ionisierung hervorrief. In der folgenden Darstellung der Messungsresultate wird der reziproke Wert dieses Ersatzwiderstandes kurz als Leitwert  $L$  für den Kondensator, bzw. die Spule bezeichnet.

### Messungsschwierigkeiten.

So wie bei den in der älteren Arbeit dargestellten Leitwertmessungen im ionisierten Argon zeigte sich auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Messungen ein *Einfluß der Höhe der Meßspannungen auf den Betrag des Leitwertes*. Nur wenn die Meßspannungen möglichst klein gehalten wurden empfindlichste Einstellung des Detektors, günstigste Ankopplung der drei Kreise, ergaben sich konstante Werte; sobald eine gewisse Höhe der Meßspannungen überschritten wurde, sank der Leitwert kontinuierlich mit steigender Spannung. Bei

der Aufnahme der Strom-Spannungs-Charakteristiken, die nach demselben Verfahren wie in der früheren Arbeit erfolgte, ergab sich, daß diese Kurven nur im untersten Teil geradlinig verliefen, dann umbogen und für einen gewissen Spannungsbereich Sättigungscharakter und bei weiterer Steigerung der Meßspannungen ein allmähliches Abfallen zeigten. *Bei den im folgenden wiedergegebenen Messungsergebnissen sind als Leitwerte die Werte eingetragen, die für so kleine Meßspannungen erhalten wurden, daß kein Einfluß der Spannungshöhe mehr festzustellen war.* Das gelang aber nur bis zu Frequenzen von  $5 \cdot 10^6$  Hertz. Bei höheren Frequenzen war es mit der verwendeten Anordnung nicht möglich, die von der Meßspannung unabhängigen Grenzwerte der Leitfähigkeit festzustellen.

### Messungsresultate.

Zuerst versuchte ich, den Einfluß des Drucks und der Frequenz auf den Leitwert in der Weise festzustellen, daß ich die Intensität des Elektronenstrahls so gut als möglich konstant hielt und eine der anderen Variablen Druck oder Frequenz variierte. Änderungen der Strahlstärke während einer solchen Meßserie korrigierte ich unter Zugrundelegung der Annahme, daß der Leitwert der Strahlstärke proportional wächst. Es stellte sich aber heraus, daß diese Annahme falsch war, so daß auf diese Weise kein richtiges Bild über die Abhängigkeit des Leitwertes von Frequenz und Druck erhalten wurde. Ließ man nämlich Frequenz und Druck konstant und änderte die Strahlstärke, so zeigte sich, daß der Leitwert keineswegs proportional der Strahlstärke zunimmt. Durch Sondenmessungen [4] konnte festgestellt werden, daß die Dichte der freien Elektronen bei konstantem Druck streng proportional der Strahlstärke ist. *Man muß also schließen, daß der Leitwert nicht proportional mit der Elektronendichte wächst.* Dieses überraschende Ergebnis ist aus den Abb. 2 bis 5 zu ersehen. Die Ordinaten in den durch *a* gekennzeichneten Kurven bedeuten die Leitwerte  $L$  in  $\text{Ohm}^{-1}$ , in den Kurven, die durch *b* gekennzeichnet sind, die Kapazitätsänderungen  $\Delta C$  in  $\mu\mu\text{F}$ . Als Abszissen sind in allen Kurven die mit dem Käfig gemessenen Elektronenstrahlstärken  $E$  in Amp. eingetragen.

Die Abb. 2 und 3 stellen Messungen für den Kondensator bei den Drucken 0,050 und 0,060 Torr dar; die Abb. 4 und 5 gelten für die Spule bei den Drucken 0,021 und 0,089 Torr. Die verwendeten Meßfrequenzen sind in der Beschriftung angegeben. Die einzelnen Meßwerte sind als Kreuze, Punkte, Kreise eingetragen; die ausgezogenen Kurven sind berechnete Kurven, die später erklärt werden. Die nicht unbeträchtliche Streuung der Meßwerte ist durch die Fehler, denen

die Einzelmessungen ausgesetzt sind, verursacht: plötzlich auftretende Schwankungen des Elektronenstroms und des im Detektorkreis fließenden Stroms konnten nicht völlig vermieden

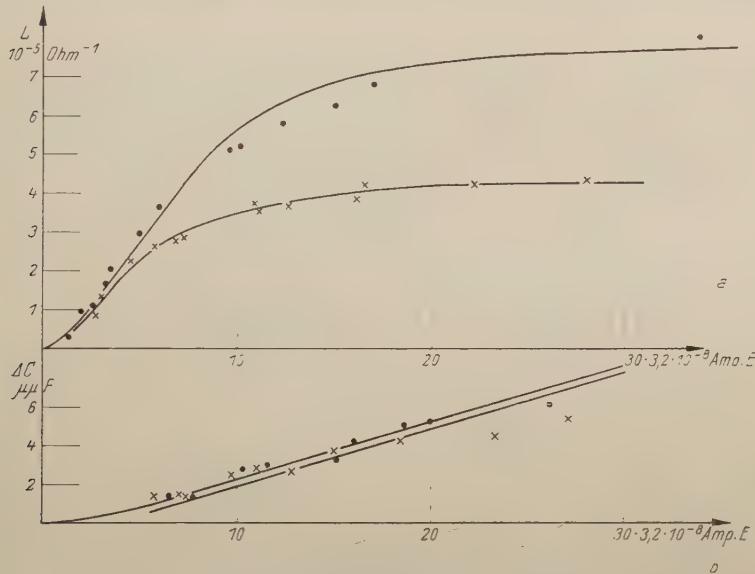


Abb. 2a, b. Leitwert und Kapazitätsänderung für den Kondensator bei 0,050 Torr;  
 $\bullet \omega^2 = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}$ ;  $\times \omega^2 = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}$ .

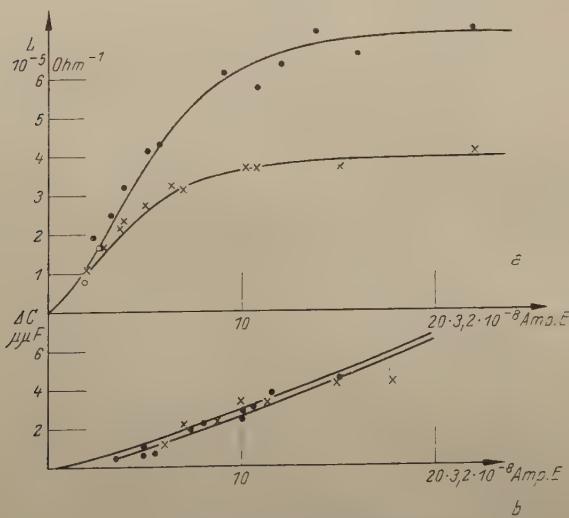


Abb. 3a, b. Leitwert und Kapazitätsänderung für den Kondensator bei 0,060 Torr;  
 $\bullet \omega^2 = 7,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}$ ;  $\times \omega^2 = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}$ .

werden. Die Fehler in der Bestimmung der Kapazitätsänderungen sind besonders groß, denn bei kleinen Strahlstärken betragen diese nur Teile eines Grades des zur Abstimmung dienenden

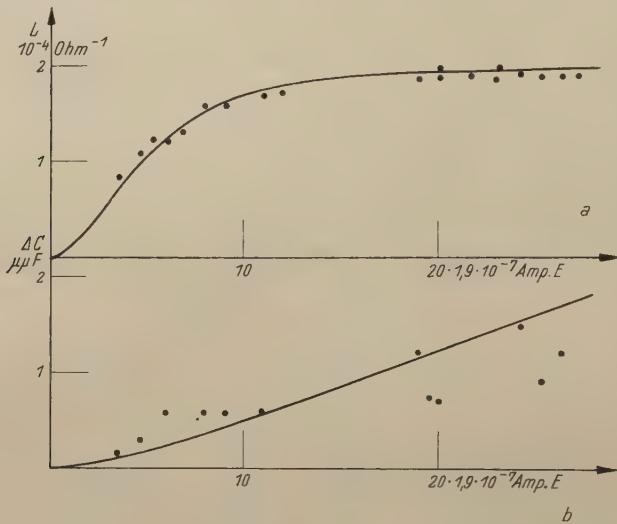


Abb. 4 a, b. Leitwert und Kapazitätsänderung für die Spule bei 0,021 Torr;  
 $\omega^2 = 4,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}$ .

Drehplattenkondensators, und bei großen Strahlstärken, bei denen zwar wesentlich größere  $\Delta C$  beobachtet wurden, konnte wegen der großen Dämpfung nur ungenau abgelesen werden.

*Die wichtigsten Ergebnisse* sind die folgenden: Der Leitwert  $L$  wird erst bei einer gewissen Mindeststrahlstärke meßbar, die um so höher liegt, je niedriger der Druck ist;  $L$  steigt dann in einem gewissen Bereich rasch mit der Strahlstärke an und strebt schließlich einem Grenzwert zu, der vom Druck unabhängig ist, aber mit wachsender Frequenz ganz erheblich steigt. Die Kapazitätsänderung  $\Delta C$  ist bei kleinen Drucken und kleinen Strahlstärken unmeßbar klein und wächst für größere Strahlstärken ziemlich gleichmäßig an. Eine Abhängigkeit des  $\Delta C$  von der Frequenz ist wegen der starken Streuung der Meßwerte nicht zu erkennen.  $\Delta C$  ist stets negativ, d. h. die Kapazität des Kondensators, bzw. der Spule wird durch die Ionisation vergrößert. Die Grenzwerte von  $L$  werden im Fall der Spule erst für viel höhere Strahlstärken erreicht als im Fall des Kondensators. (Man beachte, daß in den Abb. 4 und 5 ein größerer Abszissenmaßstab als in den Abb. 3 und 4 verwendet ist.)

Es wäre namentlich im Fall der Spule wünschenswert gewesen, die Messungen auf noch größere Strahlstärken aus-

zudehnen, um den Grenzwert von  $L$  besser zu erkennen. Man konnte aber keine größeren Strahlstärken erzeugen, weil bei zu starker Elektronenemission der Glühkathode eine so heftige Gasentwicklung in der Kapillare eintrat, daß die gebildeten Gase nicht schnell genug weggeschafft wurden, und es stieg dann der durch die Kapillare in den Meßraum eintretende Elektronenstrom trotz der stärkeren Heizung nicht weiter an, weil negative Raumladungswolken den Durchgang sperrten.

### Erklärung der Messungsergebnisse.

Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante eines ionisierten Gases bei den in dieser Arbeit verwendeten Drucken sollten nach den üblichen Vorstellungen durch die Formeln von Eccles und Salpeter[5] gegeben sein; diese Formeln gelten, wenn Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante durch freie Elektronen, deren Bewegung den Gesetzen der kinetischen Gastheorie gehorcht, verursacht werden. Im elektrischen Feld erfahren die Elektronen Zusatzgeschwindigkeiten in der Feldrichtung, die Zusammenstöße verwandeln diese aber wieder in ungeordnete Geschwindigkeiten, was sich wie eine Reibungskraft auswirkt. Unter diesen Annahmen ergibt sich, daß der Leitwert proportional der Elektronendichte wächst und mit steigender Frequenz stark abnimmt, ferner, daß die Kapazitätsänderung  $\Delta C$  (wegen der von der Theorie geforderten negativen Dielektrizitätskonstante) positiv ist.

Bei den hier dargestellten Messungen, genau so wie bei den älteren Messungen im ionisierten Argon, zeigte sich keine dieser Folgerungen erfüllt. Zur Erklärung des starken Anwachses der Leitfähigkeit mit der Frequenz wurde in der älteren Arbeit angenommen, daß die in negativen Ionen locker angelagerten Elektronen durch ihre Schwingungen im Wechselfeld

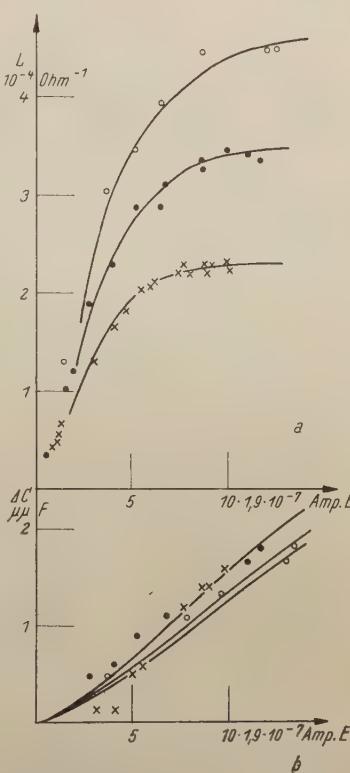


Abb. 5 a, b. Leitwert und Kapazitätsänderung für die Spule bei 0,089 Torr;

$$\begin{aligned} \circ \omega^2 &= 9,7 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}; \\ \bullet \omega^2 &= 7,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}; \\ \times \omega^2 &= 4,1 \cdot 10^{14} \text{ sek}^{-2}. \end{aligned}$$

die Leitfähigkeit verursachen. Es konnte die Abhängigkeit des Leitwertes  $L$  von der Frequenz  $\omega$  durch die Formel  $L = \frac{A\omega^2}{B+\omega^2}$  dargestellt werden. Eine solche Formel ergibt sich in erster Näherung für quasielastisch gebundene Elektronen, die im Wechselfeld stark gedämpfte Schwingungen vollführen; solche gebundene Elektronen verursachen auch eine Zunahme der Dielektrizitätskonstante, was das Auftreten eines negativen Wertes der Kapazitätsänderung  $\Delta C$  erklärt. Die Abhängigkeit der Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante von der Elektronendichte konnte in der älteren Arbeit nicht beobachtet werden. Die neuen Messungen ergaben, daß die Leitfähigkeit nicht proportional der Elektronendichte wächst, sondern mit zunehmender Dichte einem Grenzwert zustrebt. Es war vor allem diese Erscheinung quantitativ zu erfassen. Es sei vorweggenommen, daß zur Darstellung der Leitwertmessungen ein Ansatz verwendet werden kann, der bei konstanter Elektronendichte formal gleich gebaut ist wie der in der älteren Arbeit, daß aber die dort gegebene Deutung wahrscheinlich in einem wesentlichen Punkt abgeändert werden muß.

Es gelang, die in der vorliegenden Arbeit wiedergegebenen Beobachtungen durch folgende Formeln für die Leitfähigkeit  $\Lambda$  und die Änderung der relativen Dielektrizitätskonstante  $\Delta \varepsilon$  darzustellen:

$$\begin{aligned}\Lambda &= n^\alpha \frac{\tau \omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} \\ \Delta \varepsilon &= n^\alpha \frac{1}{1 + \tau^2 \omega^2}.\end{aligned}\tag{I}$$

Darin bedeutet  $n$  die Dichte der freien Elektronen, die nach den Sondenmessungen proportional der Strahlstärke  $E$  und dem Druck  $p$  ist, so daß  $n = cpE$  gesetzt werden kann. Die Konstante  $c$  kann den Sondenmessungen entnommen werden.

$\alpha$  ist eine Konstante,

$\tau$  ist eine dem Produkt  $Ep$ , also der Elektronendichte verkehrt proportionale Größe, die im Hinblick auf die spätere Deutung als Relaxationszeit bezeichnet werden soll. Es wurde also  $\tau = \frac{b}{pE}$  angeommen, worin  $b$  eine Konstante ist.

$\varepsilon_0$  ist die Influenzkonstante.

Leitwert  $L$  und Kapazitätsänderung  $\Delta C$  für die Beobachtungen mit dem Kondensator (Plattenfläche  $f$ , Dicke der leitenden Schicht  $d$ ) wurden mittels der Beziehungen  $L = \Lambda \cdot \frac{f}{d}$ ,

$\Delta C = \epsilon_0 \Delta \varepsilon \cdot \frac{f}{d} \cdot k$  in folgender Weise angesetzt:

$$L = K \cdot \frac{\omega^2}{1 + \tau^2 \omega^2} \quad (II)$$

$$\Delta C = k \cdot K \cdot \frac{1}{1 + \tau^2 \omega^2} \cdot \frac{1}{\tau}$$

mit  $K = b c \alpha \frac{f}{d}$  und  $\tau = \frac{b}{E p}$ ;  $k$  ist ein Korrekturfaktor.

Die angegebene Formel für  $L$  kann leicht in die Form, die in der älteren Arbeit verwendet wurde, gebracht werden, wenn  $\tau$  konstant ist, also bei konstanter Strahlstärke und konstantem Druck; diese Bedingungen wurden bei den älteren Messungen auch eingehalten.

Die Bedeutung des Korrekturfaktors  $k$  kann man in folgender Weise erkennen: es bilden sich auf den Kondensatorplatten in der ionisierten Luft, die nach den Sondenmessungen den Charakter eines Plasmas hat, also frei von makroskopischen Feldern ist, positive Raumladungsschichten aus, da das Plasmapotential, wie aus den Sondenmessungen erschlossen wurde, um etwa 50 Volt über dem Potential des geerdeten Metallgehäuses lag; ein Punkt des Schwingungskreises war mit dem Gehäuse verbunden, so daß auch die Kondensatorplatten im Mittel das Gehäusepotential hatten. Die Dicke der leitenden Schichte ist daher etwas kleiner als die tatsächliche Entfernung  $d_0$  der Kondensatorplatten, da man die Leitfähigkeit der positiven Raumladungsschichten vernachlässigen kann. Für den Faktor  $k$  rechnet man unter diesen Voraussetzungen als erste Näherung den Wert  $(\frac{d}{d_0})^2$ . Sollen die Formeln (II) sowohl die Beobachtungen von  $L$  wie die bei denselben Entladungsbedingungen gemessenen Werte von  $\Delta C$  mit den gleichen Werten für die Konstanten  $K$  und  $b$  darstellen, so muß  $k$  im Mittel gleich 0,59 angenommen werden, woraus sich eine Schichtdicke von 0,18 cm auf den Platten errechnet. Da eine starke Veränderlichkeit des Raumpotentials (je nach der Beschaffenheit des Strahls und der Auftreffstelle in der Rückwand des Gehäuses) vorhanden war, sind geringe Änderungen von  $k$  ohneweiters verständlich.

Zur Wiedergabe der Beobachtungen mittels der Formeln (II) wurden für eine Meßserie bei einer bestimmten Frequenz und einem bestimmten Druck die Werte von  $K$  und  $b$  so gewählt, daß eine möglichst gute Anpassung an die beobachteten  $L$ -Werte erfolgte. Mit einem Wert von  $k$  sehr nahe gleich dem oben angegebenen konnten dann auch die Beobachtungen von  $\Delta C$  dargestellt werden.

Die ausgezogenen Kurven in den Abb. 2 bis 3 sind auf diese Weise berechnet. Man kann die Übereinstimmung mit den Beobachtungen als befriedigend bezeichnen, wenn man die vielen Fehlermöglichkeiten (Schwankungen von  $E$  und  $p$ , Änderung der Strahlbeschaffenheit, Schwierigkeiten der  $\Delta C$ -Messungen) bedenkt. Die zur Darstellung der ausgezogenen Kurven der Abb. 2 und 3 benützten Konstanten  $K$  und  $b$  sind in der Tabelle verzeichnet. Dort sind auch noch für einige

Tabelle der Konstanten.

$p$ Torr	$\omega^2 \cdot 10^{-14}$ sek $^{-2}$	$K \cdot 10^{19}$ Ohm $^{-1}$ sek $^2$	$b \cdot 10^{16}$ Torr sek Amp.	Anmerkung
0,039	7,1	0,99	3,84	Abb. 2
	4,1	0,85	3,81	
0,050	7,1	1,16	4,01	Abb. 2
	4,1	1,08	3,83	
0,060	7,1	1,06	3,42	Abb. 3
	4,1	1,00	3,43	
0,099	7,1	1,12	3,26	Abb. 3
	4,1	1,18	3,26	
		Mittel 1,06	Mittel 3,61	

andere Meßserien mit dem Kondensator, die nicht ausführlich dargestellt wurden, die Werte von  $K$  und  $b$  angegeben. Die Messungen wurden an verschiedenen Tagen ausgeführt, weshalb kleine Änderungen der Strahlbeschaffenheit unvermeidlich waren. Die Streuung der Einzelwerte um die in der Tabelle verzeichneten Mittelwerte von  $K$  und  $b$  ist daher sicher nicht größer, als sich durch die Versuchsfehler erklären läßt.

Auch die Messungen mit Hilfe der in das Metallgehäuse eingebauten Spule, die zur Kontrolle der Messungen mit dem Kondensator dienen sollten, ließen sich durch die Formeln (II) beschreiben (ausgezogene Kurven der Abb. 4 und 5). Es wurden ebenfalls für eine Reihe von Meßserien die Konstanten  $K$ ,  $b$ ,  $k$  ermittelt —  $K$  und  $k$  sind hier natürlich nicht ohneweiters aus den Abmessungen berechenbar —; die  $K$ -Werte zeigten keine größere Streuung als im Fall des Kondensators,  $b$  aber schwankte viel stärker. Wie die Untersuchungen mit der Sonde zeigten, war aber gerade bei den Messungen mit der Spule eine starke Veränderlichkeit der Elektronentemperatur und -dichte trotz gleicher Werte von  $E$  und  $p$  festzustellen. Das Raumpotential lag viel höher und schwankte beträchtlich.

Es ist also zu untersuchen, welche physikalische Deutung den für die quantitative Beschreibung der Beobachtungen gut brauchbaren Formeln (I) gegeben werden kann. Es läßt sich

zeigen, daß zweierlei verschiedene Annahmen zu denselben Formeln führen.

A. Quasielastisch gebundene Ladungsträger vollführen stark gedämpfte Schwingungen im hochfrequenten Wechselfeld.

B. Elektrische Dipole, deren Achsen beim Fehlen eines elektrischen Feldes regellos verteilt sind, werden in die Feldrichtung gedreht.

Legt man die Annahme A und die Bewegungsgleichung der quasielastisch gebundenen Träger in der Form  $\frac{d^2x}{dt^2} + \rho \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{\epsilon E}{m}$  zugrunde (die  $x$ -Richtung fällt mit der Richtung der Feldstärke  $E$  zusammen,  $\rho$  ist die Dämpfungskonstante,  $\omega_0$  die Eigenfrequenz der Träger, deren Ladung  $\epsilon$ , Masse  $m$  beträgt), so ergibt sich bei sehr hoher Dämpfung durch eine kleine Umformung der Formel (10) der älteren Arbeit, wenn die Dichte der gebundenen Träger  $N$  ist,

$$\Lambda = \frac{N\epsilon^2}{m} \frac{\rho}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2} \cdot \frac{\omega^2}{1 + \left( \frac{\rho}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 \omega^2}$$

$$\Delta \epsilon = \frac{N\epsilon^2}{m} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \frac{1}{1 + \left( \frac{\rho}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)^2 \omega^2}.$$

Setzt man  $\tau = \frac{\rho}{\omega_0^2 - \omega^2}$ ,  $\alpha = \frac{N\epsilon^2}{n m (\omega_0^2 - \omega^2)}$ , so erhält man formal genau die Formeln (I). Im Fall  $\omega_0^2 \gg \omega^2$  haben die Größen  $\tau$  und  $\alpha$  keine Abhängigkeit von der Frequenz. Nimmt man an, daß die Eigenfrequenz  $\omega_0$  einen konstanten Wert hat und daß  $N$  proportional  $n$  ist, d. h. die Dichte der gebundenen Elektronen proportional der Dichte der freien, so wird  $\alpha$  konstant, wie es dem Experiment entspricht; die Dämpfungskonstante  $\rho$  aber muß, da  $\tau$  der Elektronendichte verkehrt proportional gefunden wird, der Elektronendichte verkehrt proportional wachsen.

Die Annahme B wurde von *Debye* durchgerechnet [6]; für Dipole mit dem permanenten Moment  $\mu$  ergibt sich als mittleres Moment in der Richtung des elektrischen Feldes  $E$  der Wert  $\beta \cdot E$  mit  $\beta = \frac{\mu^2}{3kT}$ , wenn angenommen wird, daß die Wärmebewegung der Dipole entsprechend der Temperatur  $T$  die Orientierung durch das Feld immer wieder stört. Für ein hochfrequentes Wechselfeld  $E_0 e^{i\omega t}$  rechnet *Debye* als mittleres komplexes Moment in der Feldrichtung  $\beta \cdot \frac{E_0 e^{i\omega t}}{1 + i\omega \tau}$ , worin  $\tau$  die

Relaxationszeit ist, die ein Maß für die Zeit darstellt, in der nach Aufhören der orientierenden Kraft die vollkommene Unordnung durch die Wärmebewegung wiederhergestellt wird. Daraus folgt die komplexe Dielektrizitätskonstante  $\epsilon'$ ,  $\epsilon' = \epsilon_0 \left[ 1 + \frac{N\beta}{1+i\omega\tau} \right]$ , worin  $N$  die Dichte der Dipole bedeutet. Man rechnet aus  $\epsilon'$  für  $\Lambda$  und  $\Delta\epsilon$  Ausdrücke, die ebenfalls zu den Formeln (I) führen, wenn  $\beta = \alpha \cdot \frac{n}{N}$  ist und die Relaxationszeit  $\tau$  der Elektronendichte verkehrt proportional angesetzt wird. Nimmt man ferner wie bei der Annahme A die Dichte  $N$  der Dipole, also die Dichte der negativen Ionen, proportional der Dichte  $n$  der freien Elektronen an, so erkennt man, daß sich auch die Annahme B zur Deutung der Messungsergebnisse heranziehen läßt.

Der Annahme A kann man die in der älteren Arbeit benützte Modellvorstellung zugrunde legen, also die in negativen Ionen locker angelagerten Elektronen als die quasielastisch gebundenen, für die Erscheinungen maßgebenden Ladungsträger betrachten. Es ist aber kaum möglich, die durch das Experiment geforderte Zunahme der Dämpfung mit abnehmender Elektronendichte zu verstehen; eine Abnahme der Stoßzahl der negativen Ionen mit geladenen Teilchen müßte doch nach den üblichen Anschauungen über die dämpfende Wirkung der Stöße zu einer Abnahme der Dämpfung führen.

Für die Annahme B läßt sich eine Modellvorstellung finden, die weniger Schwierigkeiten bereitet. Man kann die negativen Ionen mit ihren locker angelagerten Elektronen als die maßgebenden Dipole betrachten. Man muß sich vorstellen, daß durch die Anlagerung eines Elektrons das Atom, selbst wenn es kein permanentes elektrisches Moment besitzt, Dipolcharakter annimmt; die Achse des Dipols hat man sich durch das angelagerte Elektron hindurchgehend zu denken. Die Kraft, mit der das Elektron festgehalten wird, kann man in erster Näherung sicher als quasielastisch ansehen. In schwachen elektrischen Wechselfeldern — sie dürfen nicht so stark sein, daß ein Abreißen der angelagerten Elektronen erfolgt —, bei einer Frequenz, die stark von der Eigenfrequenz der angelagerten Elektronen abweicht, werden sie nur unmerklich in Schwingungen geraten, wohl aber werden die Achsen der negativen Ionendipole in die Feldrichtung gedreht. Dieser Orientierung entgegen wirken die „Zusammenstöße“ mit Elektrizitätsträgern, d. h. die durch die unregelmäßige Wärmebewegung der elektrischen Träger verursachten, in ihrer Stärke und Richtung schnell wechselnden Mikrofelder in der unmittelbaren Umgebung der Dipole, die nach dem Abschalten des richtenden Feldes die Orientierung nach kurzer Zeit wieder vernichten.

Man kann allerdings der Annahme B auch noch eine andere Modellvorstellung zugrunde legen, die ich vor einigen Jahren an anderer Stelle vorgebracht habe [7]. Nach dieser Vorstellung bildet sich, so wie bei der Bewegung eines elektrolytischen Ions im elektrischen Feld, um die relativ zu den Ionen sehr schnell bewegten freien Elektronen auch ohne Vorhandensein eines elektrischen Feldes eine unsymmetrische Ladungswolke, wodurch das Gas eine Art Dipolstruktur erhält. Die beobachtete Abhängigkeit der Relaxationszeit von der Elektronendichte könnte auch in diesem Fall dadurch erklärt werden, daß man die Mikrofelder für die Desorientierung verantwortlich macht.

Zwei Beobachtungen scheinen aber dafür zu sprechen, daß die Vorstellung der negativen Ionendipole den Tatsachen besser gerecht wird als die Vorstellung von den Struktur-dipolen.

Die eine Beobachtung betrifft das Zustandekommen eines Sättigungsstroms schon bei kleinen Meßspannungen. Diese Erscheinung findet eine ungezwungene Erklärung durch die Annahme, daß die negativen Ionendipole infolge des geringen Gasdrucks schon in ganz schwachen Feldern eine vollständige Orientierung in die Feldrichtung erfahren. Für die Struktur-dipole aber kann das nicht angenommen werden; der Voraus-setzung entsprechend kommen sie durch die schnelle thermische Bewegung der freien Elektronen zustande. In schwachen Fel-dern wird nur eine relativ sehr kleine Geschwindigkeitskom-ponente in der Feldrichtung überlagert, Sättigungsstrom könnte nur in sehr starken Feldern fließen.

Die andere Beobachtung, die ich hier zur Stütze der An-nahme von negativen Ionendipolen vorbringen möchte, betrifft meine ältesten Beobachtungen [8] über die Leitfähigkeit ionisi-erer Luft im negativen Glimmlicht. Diese Messungen er-gaben eine Bestätigung der Formeln von *Eccles* und *Salpeter*, während die späteren Messungen andere Gesetzmäßigkeiten zeigten. Bedenkt man, daß im negativen Glimmlicht ein relativ starkes elektrisches Feld vorhanden ist, so wird man annehmen dürfen, daß es im negativen Glimmlicht gar nicht zur Bildung negativer Ionen kommt oder daß sie durch das Feld sehr schnell wieder zerrissen werden, wodurch eine große Zahl langsaamer Elektronen geschaffen wird, die eine Leitfähigkeit erzeugen, die bei hohen Frequenzen schnell abnimmt. Es fehlen im negativen Glimmlicht die negativen Ionendipole, die eine große Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen verursachen. In den feldfreien Entladungen, die ich später untersucht habe (im Argon-Plasma der mehrfach zitierten älteren Arbeit und im Luftplasma der vorliegenden), sind aber zahlreiche negative Ionendipole vorhanden, da keine elektrischen Felder die Ionen zerreißen. Die Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen wird zum

größten Teil oder zur Gänze durch die Ionendipole hervorgerufen, da langsame Elektronen fehlen und die vorhandenen schnellen wegen ihrer großen Stoßzahl pro Sekunde nur einen sehr geringen Beitrag zur Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen beisteuern. Würden hingegen Strukturdipole die Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen verursachen, so wäre es nicht einzusehen, warum im negativen Glimmlicht solche Dipole fehlen.

Es scheint mir daher am wahrscheinlichsten, daß die beobachteten Erscheinungen durch das Vorhandensein von negativen Ionendipolen zustande kommen.

Mittels der aus den Beobachtungen abgelesenen Konstanten  $K$  und  $b$  läßt sich aus der Beziehung  $K = b c^\alpha \frac{f}{d}$  der Wert von  $c$  berechnen und daraus das mittlere Dipolmoment  $\frac{n}{N} c^\alpha E$ , wenn eine bestimmte elektrische Feldstärke  $E$  angenommen wird. Mit den in der Tabelle angegebenen Werten von  $K$  und  $b$  ergibt sich, wenn für  $c$  nach den Sondenmessungen der Wert  $2,4 \cdot 10^{20} m^{-3}$  und für  $\frac{d}{f}$  nach den angegebenen Abmessungen des Kondensators der Wert  $22,7 m^{-1}$  eingesetzt wird, für  $\frac{n}{N} c^\alpha E$  der Betrag  $2,8 \cdot 10^{-23} \frac{n}{N} E$  Coul. Meter. Schätzt man die verwendeten Meßspannungen zu etwa 0,001 Volt, so betrug also  $E$  ungefähr  $10^{-1}$  Volt Meter, so daß sich als mittleres Moment in der Feldrichtung  $2,8 \cdot 10^{-24} \frac{n}{N}$  ergibt und daher für die Dipollänge  $1,75 \cdot 10^{-5} \frac{n}{N}$  Meter. Setzt man  $N = 10 n$  [9], so erhält man die molekulare Dimension für die Dipollänge und man erkennt, daß schon in schwachen Feldern eine vollständige Orientierung erreicht wird, wenn das Verhältnis der Dichte der negativen Ionen zur Dichte der Elektronen nur den Wert 10 besitzt. Für die Relaxationszeit rechnet man bei einem Druck von 0,05 Torr und einer Strahlstärke von  $3,2 \cdot 10^{-7}$  Amp. den Wert  $2,25 \cdot 10^{-8}$  sek.

Weitere Messungen der Hochfrequenzleitfähigkeit ionisierter Gase in feldfreien und von Feldern durchsetzten Entladungsstufen, in denen durch eingebaute Sonden die freien Elektronen und positiven Ionen ständig kontrolliert werden können, werden darüber entscheiden, ob die hier vorgebrachten Vorstellungen von dem großen Einfluß der negativen Ionen richtig sind.

### Zusammenfassung.

Durch einen Elektronenstrahl von 600 eV Energie und einer Intensität bis zu  $3 \cdot 10^{-6}$  Amp. wird in verdünnter Luft (Drucke bis 0,1 Torr) ein Plasma geschaffen, dessen Leitfähig-

keit und Dielektrizitätskonstante bei Frequenzen von 3 bis  $5 \cdot 10^6$  sek $^{-1}$  gemessen wurden. Im Gegensatz zu der üblichen Vorstellung zeigte sich bei genügend kleinen Meßspannungen eine mit wachsender Frequenz stark zunehmende Leitfähigkeit und eine Erhöhung der Dielektrizitätskonstante, die nur wenig von der Frequenz abhängt. Bei schwacher Ionisierung sind Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstantenänderung unmerklich, steigen aber mit zunehmender Ionisierung stark an. Die Leitfähigkeit strebt mit wachsender Ionisierung einem Grenzwert zu. Es werden einige mögliche Deutungen dieser Erscheinungen besprochen und unter diesen der Annahme einer Orientierung negativer Ionendipole in die Feldrichtung der Vorzug gegeben. Die Formeln, die für die Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstantenänderung, hervorgerufen durch eine solche Dipolorientierung, in elektrischen Wechselfeldern gelten, können sehr gut zur quantitativen Darstellung der Beobachtungen dienen, wenn die Relaxationszeit der Ionendipole der Elektronendichte verkehrt proportional angenommen wird. Setzt man voraus, daß die im Plasma vorhandenen, in Richtung und Stärke schnell wechselnden Mikrofelder der Orientierung der Dipole entgegenwirken, so erscheint es verständlich, daß bei starken Mikrofeldern, hohen Elektronendichten, die Relaxationszeit kurz ist.

Die der vorliegenden Arbeit zugrunde liegenden Messungen wurden in den Jahren 1934 bis 1936 im physikalischen Institut der Universität Graz ausgeführt. Der größte Teil der Apparatur wurde von der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft zur Verfügung gestellt. Für die Überlassung der Institutmittel und fortgesetzte wertvolle Unterstützung der Arbeit danke ich dem damaligen Institutsvorstand Prof. Dr. Hans Benndorf. Eine Veröffentlichung der Ergebnisse hat sich zuerst wegen eines Berufswechsels der Verfasserin und später durch den Krieg, der ein wissenschaftliches Arbeiten an frei gewähltem Thema nicht zuließ, so lange verzögert.

### Literatur.

- [1] A. Székely, Ann. d. Phys. **20**, 279, 1934.
- [2] J. F. Lehmann u. T. H. Osgood, Proc. Roy. Soc. **115**, 609, 1927.
- [3] M. Renninger, Ann. d. Phys. **9**, 295, 1931.
- [4] A. Székely u. E. Zauner, Ann. d. Phys. **41**, 225, 1942.
- [5] H. Benndorf u. A. Székely, Z. f. Hochfr. **31**, 48, 1928.
- [6] P. Debye, Polare Moleküle, 1929.
- [7] A. Székely, Gauftagung der Deutschen physikal. Gesellsch. am 12. XII. 1940 in Graz.
- [8] A. Székely, Ann. d. Phys. **3**, 112, 1929.
- [9] J. Kömnick, Ann. d. Phys. **15**, 273, 1932.

Es war leider noch nicht möglich, die ausländische Literatur der letzten Jahre zu berücksichtigen.

# Auflösungsvermögen und Grenzvergrößerung des magnetischen Übermikroskops in ihrer Abhängigkeit von Voltgeschwindigkeit und magnetischer Feldstärke.

Von  
**Walter Glaser.**

Institut für theoretische Physik der Universität Wien.

(Eingelangt am 29. Januar 1948.)

Im folgenden soll ein expliziter Ausdruck für die Abhängigkeit der kleinsten vom Übermikroskop noch aufgelösten Objektstrecke als Funktion der Beschleunigungsspannung und des Maximalwertes der magnetischen Feldstärke im Objektiv angegeben werden, wie er aus einer strengen wellenmechanischen Behandlung des Problems folgt. Ferner soll die größte mit dem Übermikroskop erreichbare Vergrößerung als Funktion der Beschleunigungsspannung und der Maximalwerte der magnetischen Feldstärken in Objektiv und Projektiv bestimmt werden. Weiter werde der zulässige Spielbereich der Voltgeschwindigkeit bestimmt, der noch zu einem „unschädlichen“ chromatischen Fehlerscheibchen führt, das also nur einen bestimmten Bruchteil der berechneten Auflösungsgrenze beträgt. Schließlich soll die kleinste Mikroskoplänge, welche die „wirksame Vergrößerung“ gerade noch zu erreichen gestattet, als Funktion von Voltgeschwindigkeit und der Maximalwerte der magnetischen Feldstärken in Objektiv und Projektiv ausgedrückt werden.

Das übermikroskopische Objekt als Gegenstand der elektronenoptischen Abbildung ist durch die von den einzelnen Punkten desselben ausgehende Elektronenstrahlung gegeben. Es sei

$$K(x_0, y_0, \alpha_0, \beta_0) dF_0 d\Omega_0, \quad (1)$$

die von dem Flächenelement  $dF_0$  an der Stelle  $x_0, y_0$  des Objekts pro Zeiteinheit in den Raumwinkel

$$d\Omega_0 = \frac{d\alpha_0 d\beta_0}{\gamma_0} \quad (2)$$

ausgehende Elektronenzahl.  $\alpha_0$ ,  $\beta_0$  und  $\gamma_0 = \sqrt{1 - \alpha_0^2 - \beta_0^2}$  stellen dabei die Richtung der Bündelachse oder des Hauptstrahles des abbildenden Elektronenbündels der Öffnung  $d\Omega_0$  dar. Die Funktion  $K$  haben wir in einer früheren Arbeit [1], in welcher wir sie erstmalig in die Elektronenoptik eingeführt haben, die „dingseitige Strahlungscharakteristik“ genannt. Für

ein durchstrahltes Objekt ist  $K(x_0, y_0, \alpha_0, \beta_0)$  durch die Anfangsbedingungen der auffallenden Elektronenbahnen (Beleuchtungsbedingungen) und den Mechanismus der Wechselwirkung der Elektronen mit den Atomen des durchstrahlten Objekts bestimmt. Sie wird sich aus einer Überlagerung der einzelnen Rutherfordschen Streuakte und den unelastischen Streuungen an den Atomen in der Objekt- und Objektträgerfolie ergeben.

Für die Lösung der Schrödinger-Gleichung  $w(x, y, z)$  im Punkte  $P=x, y, z$  des Bildraumes, aus welcher die Stromdichte der auf Bildschirm und Photoplatte auffallenden Elektronen bestimmt werden kann, fanden wir in der bereits zitierten Arbeit den allgemeinen Ausdruck

$$w(x, y, z) = i \sqrt{\frac{mk_1}{2\pi h}} \int_{\Omega_1} e^{ik_1[(x-\xi)\alpha_1 + (y-\eta)\beta_1 + (z-\zeta)\gamma_1]} \sqrt{Kd\Omega_0 d\Omega_1}, \quad (3)$$

in welchem die einzelnen Größen folgende Bedeutung haben:  
 $k_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}$  ist die Wellenzahl im Bildraum, d. h.  $\lambda_1$  bedeutet die de Brogliesche Wellenlänge.  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1$  sind die Richtungscosinus eines Strahles im abbildenden Bündel im Bildraum,  $\xi, \eta, \zeta$  die laufenden Koordinaten einer zum betrachteten Elektronenbündel im Bildraum gehörenden Wellenfläche und  $d\Omega_1 = \frac{d\alpha_1 d\beta_1}{\gamma_1}$  ist das Raumwinkelement des von  $dF_0$  mit der Öffnung  $d\Omega_0$  ausgehenden Elektronenbündels im Bildraum. Mittels der allgemeinen Abbildungsgleichungen kann  $d\Omega_1$  durch  $d\Omega_0$  und umgekehrt ausgedrückt werden. Die Integration ist über die ganze Winkelöffnung des Elektronenbündels im Bildraum zu erstrecken.  $w(x, y, z, x_0, y_0, z_0)$  enthält auch noch die Koordinaten  $x_0, y_0, z_0$  des Objektpunktes als Parameter und stellt die Wahrscheinlichkeitsamplitude der Elektronen dar, welche von der Flächen-einheit an der Stelle  $x_0, y_0, z_0$  des Objekts ausgehen. Durch Integration

$$w_g = \int w dF_0 \quad (4)$$

über das Objekt erhält man die gesamte vom Objekt an der Stelle  $P=x, y, z$  hervorgerufene „Erregung“, d. h. die resultierende Wahrscheinlichkeitsamplitude. Hierin kommen die Kohärenzeigenschaften der von den einzelnen Objektpunkten ausgehenden Elektronenwellen zum Ausdruck, die insbesondere für den Unterschied von Selbst- und Nichtselbstleuchtern maßgebend sind. Wir gehen auf diese Fragen an anderer Stelle genauer ein. In der oben angeführten Arbeit haben wir die Abbildung zweier zu einander und zur Achse benachbarter Objektpunkte betrachtet, unter der plausiblen Annahme, daß

sie inkohärent strahlen. Wir konnten dann statt der Wahrscheinlichkeitsamplituden unmittelbar die Stromdichten, bzw. Elektronenintensitäten in der Einstellebene überlagern. Da es sich um die Abbildung von Achsenpunkten handelte, brauchten wir nur den Öffnungsfehler in Betracht ziehen, welcher dadurch definiert ist, daß im Grenzfall weitgeöffneter Bündel, wo von der Elektronenbeugung abgesehen werden kann, der auf die Dingebene (bzw. auf die Vergrößerung Eins) bezogene Zerstreuungskreis durch

$$\delta = C_{\delta} \alpha^3 \quad (5)$$

gegeben ist.  $\alpha$  ist dabei der Aperturwinkel, d. h. der Maximalwert von  $\vartheta_0$ , wenn wir mit  $\vartheta_0$  den Winkel eines Strahles im Bündel mit der optischen Achse bezeichnen. Die Strahlungscharakteristik wird im betrachteten Fall eines um die optische Achse rotations-symmetrischen, d. h. allein mit sphärischer Aberration behafteten Elektronenbündels allein eine Funktion  $K = K(\vartheta_0)$  von  $\vartheta_0$ . Das Auflösungsvermögen, d. h. die zur Unterscheidung der beiden Bildpunkte notwendige Entfernung der beiden Gipfel der entsprechenden Intensitätsgebirge in der Einstellebene, wurde nun so definiert, daß diese im Falle verschwindenden Öffnungsfehlers  $C_{\delta}$  mit der entsprechenden optischen Größe

$$d = 0,6 \frac{\lambda_0}{\sin \alpha} \quad (6)$$

übereinstimmt, wenn wir noch durch Division mit der Instrumentenvergrößerung diese Strecke auf die Dingebene beziehen. Man sieht, daß für die Werte von  $\alpha$  zwischen Null und  $\frac{\pi}{2}$ , welche

allein in Betracht kommen, die Strecke  $d$  eine monoton abnehmende Funktion von  $\alpha$  ist. Wenn  $C_{\delta} \neq 0$  ist — und das ist beim Elektronenmikroskop grundsätzlich immer der Fall<sup>1)</sup> —, kann man zeigen, daß es einen günstigsten Wert der Apertur gibt, für welchen die Auflösungsgrenze  $d$  seinen kleinsten Wert  $d_{\min}$  annimmt. In der zitierten Arbeit haben wir nun durch numerische Auswertung der entsprechenden Integrale für die vom Standpunkt der mathematischen Behandlung einfachste Strahlungscharakteristik  $K = K_0 \cos^2 \vartheta_0$  diese minimale Auflösungsgrenze  $d_{\min}$  bestimmt. Es ergab sich

$$d_{\min} = 0,56 \lambda_0 \sqrt[4]{\frac{C_{\delta}}{\lambda_0}}, \quad (7)$$

wobei  $\lambda_0$  die *de Brogliesche* Wellenlänge im Dingpunkt bedeutet. Die Formel gilt in dieser Gestalt sowohl für die elektrische

<sup>1)</sup> Siehe z. B. H. Busch und E. Brücke, Beiträge zur Elektronenoptik, Leipzig 1937, S. 17, Beitrag von O. Scherzer.

wie auch für die magnetische Abbildung. Für die dazugehörige günstigste Apertur, die man sich durch eine materielle strahlbegrenzende Blende verwirklicht denken muß, ergab sich

$$\alpha_g = 1,13 \sqrt[4]{\frac{\lambda_0}{C_\delta}}. \quad (8)$$

Die erwähnte Berechnung enthält gegenüber den tatsächlichen Verhältnissen zwei vereinfachende Annahmen, von denen wir uns in einer weiteren Behandlung des gleichen Problems frei gemacht haben. Es sind dies: die Wahl der obigen speziellen Strahlungscharakteristik und die Annahme einer geometrischen Bündelbegrenzung durch eine materielle Blende. Wir legen daher den folgenden Betrachtungen eine den physikalischen Verhältnissen sicher besser angepaßte Strahlungscharakteristik zu grunde. Da für dickere Objektschichten die Winkelverteilung  $K(\vartheta_0)$  der Elektronen die von *W. Bothe* [2] angegebenen Formeln der Vielfachstreuung befolgt, nach denen die Intensität im Bündel nach dem Rande zu nach einer *Gaußschen Glockenkurve* abfällt und andererseits nach Messungen von *J. Dosse* [3] und anderen der Intensitätsabfall in der vom Kondensator her kommenden und durch Objektstreuung noch unbeeinflußten Elektronenstrahlung dem gleichen Gesetz unterliegt, werden wir unseren expliziten Rechnungen eine Strahlungscharakteristik von der allgemeinen Gestalt einer *Gaußschen Glockenkurve* zugrunde legen. Wir setzten also

$$K = K_0 e^{-\tau \vartheta_0^2}, \quad (9)$$

wobei  $K_0$  und  $\tau$  Konstanten sind. Die Größe  $\tau$  bestimmt die „Steilheit“ des Intensitätsabfalles. Statt ihrer können wir auch die etwas anschaulichere „Halbwertsapertur“  $\vartheta_m$  einführen, bei welcher die Intensität pro Raumwinkeleinheit auf die Hälfte des Maximalwertes herabgesunken ist.<sup>2)</sup> Man hat

$$\vartheta_m = \sqrt{\frac{\ln 2}{\tau}}. \quad (10)$$

Da — wie *B. v. Borries* und *E. Ruska* [4] gezeigt haben — das Elektronenbündel nicht die ganze Linsenöffnung beaufschlagt und daher seine Apertur unabhängig von der geometrischen Apertur derselben in erster Linie durch die Brechkraft der Kondensorlinse bestimmt ist, tritt in der Elektronenoptik  $\vartheta_m$  an die Stelle der geometrischen Apertur der Lichtoptik, um die „Öffnung“ des abbildenden Bündels zu kennzeichnen.

<sup>2)</sup> Man kann leicht zeigen, daß bei steilem Abfall ( $\tau > 1$ )  $\vartheta_m$  auch jene Apertur ist, innerhalb welche und außerhalb welche gleich viele Elektronen gestreut werden.

Es möge nochmals ausdrücklich bemerkt werden, daß die Wahl der Gestalt (9) für die Strahlungscharakteristik nicht mit der Annahme der Vielfachstreuung im Objekt gleichbedeutend ist. Denn in diesem Falle könnten wir über (9) hinausgehend nach einer von *W. Bothe* angegebenen Formel die Halbwerts-

apertur  $\vartheta_m$  durch die Größe  $Z \sqrt{\frac{\rho}{A} x}$  linear ausdrücken. ( $Z$  be-

deutet die Ordnungszahl,  $\rho$  die Dichte,  $A$  das Atomgewicht und  $x$  ist die Foliendicke.) Hier jedoch ist (9) lediglich als eine schematische Darstellung der Elektronenstreuung im Objekt aufzufassen, wie sie für die Berechnung des Grenzauflösungsvermögens wohl hinreichend ist, wobei wir die Abhängigkeit der Halbwertsapertur von den atomaren Daten des durchstrahlten Objekts noch ganz offenlassen. Unsere Bedenken gegen eine strikte Annahme der Vielfachstreuung im Objekt haben wir bereits in der angeführten Arbeit zum Ausdruck gebracht. Für einen ganz genauen Einblick in die bei der Abbildung vorliegenden Verhältnisse wäre es indessen nötig, die Formel für die Schrödingersche Wellenfunktion (3) auch für die Fälle der Einzel- und Vielfachstreuung auszuwerten. Als nächster Schritt dazu käme die Bestimmung des Auflösungsvermögens für zwei benachbarte Streuzentren (Atomgruppen) in Betracht, wenn ein paralleler Elektronenstrahl unter einem bestimmten Winkel zwischen Einfallsrichtung und Verbindungsline der Streuzentren („Beleuchtungswinkel“) einfällt. Da die abgestreuten Strahlen kohärent sind, ist die entsprechende resultierende Wellenfunktion  $w$  in der Einstellebene zu berechnen und zu untersuchen bis zu welchem Minimalabstand  $d_{\min}$  der Streuzentren die Intensitätsverteilung in der Einstellebene als Bild der beiden „Dingpunkte“ (d. h. der Streuzentren) angesehen werden kann. Bei der Übertragung dieses Schemas zur Diskussion der wirklichen Verhältnisse muß man beachten, daß ein reales Objekt niemals aus nur zwei „Dingpunkten“ bestehen kann und man daher die Wirkung der anderen im Aufpunkt vernachlässt. Allerdings wird der nächste Verallgemeinerungsschritt, nämlich die Abbildung von irgendwie z. B. im einfachsten Fall gitterartig in der Objektebene verteilten „Streuzentren“, nicht mehr besonders schwierig sein. Diese Fragen sollen später von einem Mitarbeiter behandelt werden.

Die explizite Berechnung von  $d_{\min}$  auf Grund der Wellenfunktion (3) für eine Strahlungscharakteristik der Gestalt (9) hat nun den gegenüber (7) etwas größeren Wert

$$d_{\min} = 0,78 \lambda_0 \sqrt[4]{\frac{C_s}{\lambda_0}} \quad (11)$$

ergeben und für die dazugehörige günstigste „Halbwertsapertur“ des abbildenden Strahlenbündels erhielten wir

$$\vartheta_{mg} = 0,92 \sqrt[4]{\frac{\lambda_0}{C_o}} \quad (12)$$

Eine ausführliche Darstellung dieser Berechnungen erscheint an anderer Stelle.

Den weiteren Auswertungen der beiden Formeln (11) und (12) soll nun ein magnetisches Abbildungsfeld zugrunde gelegt werden, dessen  $z$ -Komponente  $B_z(z)$  längs der Objektivachse durch die glockenförmige Funktion

$$B_z(z) = \frac{B_0}{1 + \left(\frac{z}{a}\right)^2} \quad (13)$$

dargestellt wird.

Mit dieser Funktion, für welche sich die Differentialgleichungen der Elektronenbahnen geschlossen integrieren lassen, konnten wir 1941 erstmalig die Brennweite, die Lage der Haupt- und Brennpunkte sowie Farb- und Öffnungsfehler für beliebig starke Linsen und beliebige Dinglage streng als Funktion der Systemparameter in expliziter Gestalt angeben [5]. Messungen von *J. Dosse* [6] zeigen, daß durch unsere Annahme der Feldverlauf, wie er in den Polschuhobjektiven des magnetischen Übermikroskops besteht, insbesondere im Sättigungsbereich genügend genau wiedergegeben werden kann. Weitere Messungen von *E. Ruska* [7] und *K. Siegbahn* [8] zeigen, daß die gemessenen Werte der elektronenoptischen Konstanten in ihrer Abhängigkeit von der Linsenstärke durch die angegebenen Formeln gut dargestellt werden. Die Gestalt der Elektronenbahnen im obigen Feld ist daher im Anschluß an die erwähnte Arbeit auch von anderen Autoren, von denen nur *L. Marton* [9] erwähnt werde, mit Erfolg ihren elektronenoptischen Betrachtungen zugrunde gelegt worden. Eine inzwischen durchgeführte Ausdehnung unserer Formeln auf beliebige empirisch gegebene magnetische Abbildungsfelder erscheint an anderer Stelle.

Eine — allerdings nur durch numerische Integration mögliche — Berechnung der gleichen elektronenoptischen Größen ist im Jahre 1942 von *E. G. Ramberg* [10] für die Feldform

$$B_z(z) = B_0 \operatorname{sech}^2 az \quad (14)$$

durchgeführt worden. Wie *V. E. Cosslett* [11] gezeigt hat, stimmen die numerischen Ergebnisse dieser Arbeit für die elektronen-

optischen Konstanten trotz des etwas abweichenden Feldverlaufs, mit denen der unseren im wesentlichen überein<sup>3)</sup>).

Alle elektronenoptischen Größen lassen sich am besten durch den dimensionslosen Parameter

$$k^2 \text{ 4)} = \frac{e}{8m_0} \frac{B_0^2 a^2}{U \left( 1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U \right)}, \quad (15)$$

welcher die „Linsenstärke“ kennzeichnet, darstellen. Das die Lichtgeschwindigkeit  $c$  enthaltende Glied berücksichtigt die relativistische Massenveränderlichkeit bei hohen Elektronengeschwindigkeiten. Es zeigte sich, daß für das betrachtete Feld die Abbildungsgesetze der gewöhnlichen Optik auch für beliebig hohe Linsenstärken gelten<sup>5)</sup>, und für die Brennweite und die Brennpunktslagen ergaben sich die Ausdrücke

$$\frac{a}{f} = \sin \frac{\pi}{\sqrt{k^2 + 1}}, \quad z_F = \operatorname{arc ctg} \frac{\pi}{\sqrt{k^2 + 1}}. \quad (16)$$

Für die Projektivvergrößerung, welche eine Art von Schattenbildvergrößerung darstellt, folgt:

$$V_p = \frac{l_p}{a_p} \frac{\sin \pi \sqrt{k_p^2 + 1}}{\sqrt{k_p^2 + 1}}, \quad k_p^2 = \frac{e}{8m_0} \frac{B_{0p} a_p^2}{U \left( 1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U \right)}, \quad (17)$$

wobei  $l_p$  die Entfernung zwischen Projektivmitte und Leuchtschirm bedeutet und  $B_{0p}$  und  $a_p$  sich auf die Projektivlinse beziehen<sup>6)</sup>. Über den Vergleich der nach (16), (17) und (15) berechneten Werte mit den gemessenen kann man die bereits zitierte Arbeit von E. Ruska [7] einsehen.

Für die Öffnungsfehlerkonstante haben wir in einer früheren Arbeit den Ausdruck gefunden:

<sup>3)</sup> Dies ist auch zu erwarten, da das Feld (14) in der Nähe ihres stärksten Einflusses, d. h. ihres Maximums, die Gestalt unseres Feldes (13) hat. Vgl. hierzu auch K. Stegbahn (Lit.-Verz. [8]).

<sup>4)</sup> Im nichtrelativistischen Fall tritt  $k^2$  als Ähnlichkeitsparameter analog etwa der Reynoldschen Zahl der Hydrodynamik auf (vgl. Lit.-Verz. [12]).

<sup>5)</sup> Das Problem der Bestimmung aller starken elektrisch-magnetischen Elektronenlinsen, für welche die Abbildungsgesetze der gewöhnlichen Optik gelten, wurde in der Arbeit Z. f. Phys. 117, 285, 1941 formuliert und in Ann. der Phys. 40, 367, 1941 gemeinsam mit E. Lammel durchgeführt. 1945 wurde das gleiche Problem nach einer anderen Methode von R. G. E. Hutter, Journ. of Appl. Phys. Vol. 16, 670, 1945, mit übereinstimmendem Endergebnis behandelt. Auf einige Unstimmigkeiten der Hutterschen Arbeit bei den angeführten Magnetfeldern mit Newtonscher Abbildungsgleichung kommen wir bei anderer Gelegenheit zu sprechen.

<sup>6)</sup> Die Herleitung von Gl. (17) haben wir bisher noch nicht veröffentlicht.

$$C_{\delta} = \frac{e}{96 m U \cdot \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right) \int_{z_0}^{z_1} \left( \frac{2e}{m U \cdot \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right)} B_z^4 + 5 B_z'^2 - B_z B_z' \right) y^4(z) dz}, \quad (18)$$

den wir hier auf den Fall hoher Vergrößerung, wo also das Ding praktisch im dingseitigen Brennpunkt liegt, und den eines rein-magnetischen Abbildungsfeldes spezialisiert haben. Außerdem wurde die relativistische Massenkorrektur eingefügt.  $y(z)$  bedeutet die unter der Neigung 1 vom Dingpunkt ausgehende Elektronenbahn. Die Auswertung von (18) für das in Gl. (13) angeführte Abbildungsfeld hat ergeben:

$$\frac{C_{\delta}}{a} = \left[ \frac{\pi k^2}{4(k^2+1)^{3/2}} - \frac{1}{8} \frac{4k^2-3}{4k^2+3} \sin \frac{2\pi}{\sqrt{k^2+1}} \right] \frac{1}{\sin^4 \frac{\pi}{\sqrt{k^2+1}}}. \quad (19)$$

Im allgemeinen wird die Halbwertsbreite des Feldes durch die Abstände der Polschuhe gegeben sein. Man wird daher diese so zu wählen suchen, daß bei möglichst hoher Vergrößerung in Objektiv und Projektiv die Öffnungsfehlerkonstante einen möglichst kleinen Wert hat. Wir denken uns daher die Voltgeschwindigkeit  $U$  und den Maximalwert  $B_0$  der magnetischen Feldstärke im Objektiv, bzw. im Projektiv vorgegeben und die Halbwertsbreite  $a$  so gewählt, daß entweder die Brennweite  $f$  oder die Öffnungsfehlerkonstante  $C_{\delta}$  ihren kleinsten Wert, bzw. die Projektivvergrößerung ihren größten Wert annimmt. Dazu berechnen wir zunächst die Halbwertsbreiten von Objektiv und Projektiv aus (15)

$$a = k \sqrt{\frac{8m_0}{e}} \frac{\sqrt{U \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right)}}{B_0}, \quad (20)$$

$$a_p = k_p \sqrt{\frac{8m_0}{e}} \frac{\sqrt{U \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right)}}{B_{0p}}$$

und setzen diesen Wert in (16), (17), bzw. (19) ein. So erhält man

$$f = \frac{k}{\sin \frac{\pi}{\sqrt{k^2+1}}} \sqrt{\frac{8m_0}{e}} \frac{1}{B_0} \sqrt{U \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right)}, \quad (21)$$

$$C_{\delta} = k \chi(k^2) \sqrt{\frac{8m_0}{e}} \frac{1}{B_0} \sqrt{U \left(1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U\right)}, \quad (22)$$

$$V_p = \frac{\sin \pi \sqrt{k_p^2 + 1}}{k_p} \sqrt{\frac{e}{8m_0}} B_{0p} l_p \left[ U \left( 1 + \frac{e}{2m_0 c^2} U \right) \right]^{-1/2}, \quad (23)$$

wobei wir den Ausdruck (19) mit  $\chi(k^2)$  bezeichnet haben. Das Minimum von  $f$  wird nun für  $k=0,89$ , dasjenige von  $C_\delta$  für  $k=1,61$  und das Maximum von  $V_p$  für  $k=0,77$  angenommen. Die gesuchten extremalen Werte werden

$$\begin{aligned} f_{\min} &= \frac{84}{B_0} \sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)}, \\ a_f &= \frac{60}{B_0} \sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)} \text{ mm}; \end{aligned} \quad (24)$$

$$\begin{aligned} C_{\delta \min} &= \frac{34}{B_0} \sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)}, \\ a_\delta &= \frac{108}{B_0} \sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)} \text{ mm}; \end{aligned} \quad (25)$$

$$\begin{aligned} V_{p \max} &= 0,011 \frac{B_{0p} l_p}{\sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)}}, \\ a_p &= \frac{52}{B_{0p}} \sqrt{U(1+0,97 \cdot 10^{-6} U)} \text{ mm}, \end{aligned} \quad (26)$$

wobei wir darunter die günstigsten Halbwertsbreiten angeschrieben haben<sup>7)</sup>. Die Spannung  $U$  ist dabei in Volt, die magnetische Feldstärke  $B_0$ , bzw.  $B_{0p}$  in Gauß und die Längen  $f$ ,  $C_\delta$ ,  $l_p$  und  $a$  sind in mm zu messen.

Da die gewöhnliche Abbildungsgleichung gilt, erhalten wir für die Objektivvergrößerung

$$V_0 = \frac{f}{Z_0} = \frac{Z_1}{f} \approx \frac{l_0}{f}, \quad (27)$$

wobei wir die Entfernung  $Z_0$  des Zwischenbildschirmes vom bildseitigen Brennpunkt bei der betrachteten hohen Vergrößerung durch die Entfernung  $l_0$  des Zwischenbildschirmes von der Objektivmitte ersetzen können. Die Dingentfernung  $Z_0$  vom Brennpunkt ergibt sich zu

$$Z_0 = \frac{f^2}{l_0} = \frac{l_0}{V_0}, \quad (28)$$

beträgt also zum Beispiel bei einer hundertfachen Objektiv-

<sup>7)</sup> Diese von J. Dosse (Lit.-Verz. 6) angegebenen Auswertungen unserer Formeln (16) und (19) haben wir im folgenden zusätzlich Gl. (17) mit den relativistischen Korrekturen angeschrieben. Vgl. hierzu auch die bei der Zeitschrift „Optik“ in Druck befindliche Berliner Habilitationsschrift von B. v. Borries.

vergrößerung ( $V_0 = 100$ ) ein Zehntausendstel des Abstandes zwischen Objektiv und Bildschirm. Für die bei gegebenen Werten von  $U$  und  $B_0$  erreichbare Objektivvergrößerung  $V_{0\max} = \frac{l_0}{f_{\min}}$  erhält man aus (24)

$$V_{0\max} = 0,012 \frac{B_0 l_0}{\sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}}. \quad (29)$$

Für die maximal erreichbare Projektivvergrößerung erhält man nach (25)

$$V_{p\max} = 0,011 \frac{B_{0p} l_p}{\sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \quad (30)$$

und daher für die Gesamtvergrößerung  $V_{\max} = V_{0\max} \cdot V_{p\max}$

$$V_{\max} = 1,32 \cdot 10^{-4} \frac{B_0 B_{0p} l_0 l_p}{\sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}}. \quad (31)$$

Ist die Entfernung Objektivmitte—Bildschirm vorgegeben und gleich  $l$ , so wird natürlich  $V_{\max}$  dann am größten, wenn man  $l_0 = l_p = \frac{1}{2} l$  wählt, d. h. die „Mikroskoplänge  $l$ “ zu gleichen Teilen auf die beiden Vergrößerungsstufen aufteilt.

In Tabelle 1 haben wir für einige Voltgeschwindigkeiten  $U$  und magnetische Feldstärken  $B_0$  jeweils die maximale Objektivvergrößerung  $V_{0\max}$ , den Dingabstand  $Z_0$  vom Brennpunkt, die minimale Brennweite  $f_{\min}$  und die entsprechende Feldhalbwertsbreite  $a$  in mm dargestellt.

Wenn wir in Gl. (11) und (12) die *de Brogliesche Wellenlänge*

$$\lambda_0 = \frac{h}{\sqrt{2 m_0 e U \left(1 + \frac{e}{2 m_0 c^2 U}\right)}} = \frac{12,24}{\sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \cdot 10^{-7} \text{ mm} \quad (32)$$

und für  $C_\delta$  aus (26) einsetzen, erhalten wir für das Grenzauflösungsvermögen

$$d_{\min} = \frac{6,93 \cdot 10^{-5}}{\sqrt[4]{B_0 U (1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \text{ mm} \quad (33)$$

und die günstigste Halbwertsapertur  $\vartheta_{mg}$  wird

$$\vartheta_{mg} = 0,0126 \sqrt[4]{\frac{B_0}{U (1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \quad (34)$$

Tabelle 1.

Spannung $U$ in Volt	Maximalwert der magnetischen Feldstärke $B_0$ in Gauß			
	10.000	20.000	30.000	
40.000	$f_{\min}$	1,71 mm	0,85 mm	0,57 mm
	$a_f$	1,22 mm	0,60 mm	0,40 mm
	$V_{0\max}$	$0,585 l_0$	$1,175 l_0$	$1,739 l_0$
	$Z_0$	$2,924/l_0$	$0,706/l_0$	$0,330/l_0$
60.000	$f_{\min}$	2,11 mm	1,05 mm	0,70 mm
	$a_f$	1,50 mm	0,75 mm	0,50 mm
	$V_{0\max}$	$0,474 l_0$	$0,952 l_0$	$1,429 l_0$
	$Z_0$	$4,452/l_0$	$1,102/l_0$	$0,490/l_0$
100.000	$f_{\min}$	2,78 mm	1,39 mm	0,92 mm
	$a_f$	1,93 mm	0,99 mm	0,66 mm
	$V_{0\max}$	$0,360 l_0$	$0,719 l_0$	$1,087 l_0$
	$Z_0$	$7,728/l_0$	$1,932/l_0$	$0,846/l_0$
300.000	$f_{\min}$	5,22 mm	2,61 mm	1,74 mm
	$a_f$	3,73 mm	1,86 mm	1,24 mm
	$V_{0\max}$	$0,192 l_0$	$0,383 l_0$	$0,575 l_0$
	$Z_0$	$27,25/l_0$	$6,657/l_0$	$3,028/l_0$

Minimale Brennweite  $f_{\min}$ , dazugehörige Feldhalbwertsbreite  $a_f$ , maximal erreichbare Objektivvergrößerung  $V_{0\max}$  und entsprechender Brennpunktabstand des Objekts  $Z_0$  als Funktion von Voltgeschwindigkeit  $U$  und Maximalwert der magnetischen Feldstärke  $B_0$  im Objektiv.  $l_0$  ist der Abstand zwischen Objektivmitte und Zwischenbildschirm des Ü.-M. gemessen in mm.

Diese Formeln bringen die explizite Abhängigkeit dieser Größen von der Voltgeschwindigkeit  $U$  und dem Maximalwert  $B_0$  der magnetischen Feldstärke im Objektiv zum Ausdruck. Man erkennt insbesondere, daß das Grenzauflösungsvermögen  $d_{\min}$  im wesentlichen zu  $\sqrt{UB_0}$  umgekehrt proportional ist.

In Tabelle 2 haben wir das Grenzauflösungsvermögen für einige Werte der Beschleunigungsspannung  $U$  und der magnetischen Feldstärke  $B_0$  wiedergegeben. Man erkennt z. B., daß für  $U = 100 \text{ kV}$  und für  $B_0 = 20.000 \text{ Gauß}$ , Daten, welche mit den heute verwendeten ungefähr übereinstimmen, sich nach der Rechnung ein Auflösungsvermögen von 3,2 A Einheiten ergeben müßte, während die praktisch erreichte Auflösungsgrenze noch 4—6 mal größer ist. Was also das Auflösungsvermögen zur Zeit

praktisch beschränkt, ist nicht der Einfluß von Elektronenbeugung und Öffnungsfehler, sondern es sind andere sekundäre Einflüsse. In erster Linie dürfte hiefür die nicht ganz voll-

Tabelle 2.

Auflösungsvermögen des magnetischen Übermikroskops  $d_{\min}$   
in  $\text{ÅE} = 10^{-7} \text{ mm}$ .

Spannung $U$ in Volt	Maximalwert der magnetischen Feldstärke $B_0$ in Gauß		
	10.000	20.000	30.000
40.000	4,85	4,08	3,71
60.000	4,37	3,93	3,32
100.000	3,81	3,20	2,89
300.000	2,78	2,34	2,11
750.000	2,05	1,73	1,56
1.000.000	1,84	1,55	1,40

$$d_{\min} = \frac{6,93 \cdot 10^{-5}}{\sqrt[3]{B_0 U (1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \text{ mm.}$$

kommene Rotationssymmetrie der abbildenden Magnetfelder, also ein „achsialer Astigmatismus“, verantwortlich sein, dessen Einfluß wir daher aus diesem Grunde schon in einer früheren Arbeit quantitativ untersucht haben.

Durch Kombination der beiden Ausdrücke (31) und (33) können wir die kleinste Mikroskoplänge  $l = \sqrt[3]{4l_0 l_d}$  berechnen, für welche bei gegebenen  $U$ -,  $B_0$ - und  $B_{0p}$ -Werten die wirksame Vergrößerung  $V_w = d_A/d_{\min}$  gerade erreicht wird. Dabei bedeutet  $d_A$  das Auflösungsvermögen des Auges, und es ist also  $d_A = 0,1 \text{ mm}$  zu setzen.

Auf Grund von Gl. (31) und Gl. (33) erhalten wir so

$$l = \frac{6,61 \cdot 10^3}{\sqrt[3]{B_{0p}}} \frac{[U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)]^{5/3}}{B_0^{3/8}}. \quad (35)$$

Für die Farbabweichung haben wir — wie hier nicht näher ausgeführt werden soll — den Ausdruck

$$\delta_F = \vartheta_m C_F \frac{\Delta U}{U} \frac{1 + 1,94 \cdot 10^{-6} U}{1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U} \quad (36)$$

erhalten, wobei die Farbfehlerkonstante  $C_F$  für hohe Vergrößerung durch

$$\frac{C_F}{a} = \frac{\pi k^2}{2(1+k^2)^{3/2}} \frac{1}{\sin^2 \frac{\pi}{\sqrt{k^2+1}}} \quad (37)$$

gegeben ist. Der Radius  $\delta_F$  des Farbfehlerscheibchens wird dabei dadurch definiert, daß durch dieses die Hälfte der vom Dingpunkt ausgehenden Elektronen hindurchtritt. Wenn wir wieder wie oben  $a$  so wählen, daß  $C_F$  ein Minimum wird, so erhalten wir für diese kleinste Farbfehlerkonstante den Ausdruck

$$C_{F\min} = \frac{59}{B_0} \sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)} \text{ mm} \quad (38)$$

der sich für

$$a_F = \frac{67}{B_0} \sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)} \text{ mm}, \quad (39)$$

ergibt. Durch Einsetzen von (38) in (36) erhält man

$$\delta_F = \frac{59}{B_0} \frac{1 + 1,94 \cdot 10^{-6} U}{\sqrt{U(1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}} \cdot \vartheta_m \Delta U. \quad (40)$$

Wenn wir uns nun über den Unterschied der Halbwertsbreiten von (39) und (25), der infolge der Extremumseigenschaft der zugehörigen Größen diese wenig beeinflußt, hinwegsetzen, so können wir aus (34) in (40) einsetzen und erhalten so für den Farbfehler bei der für die Auflösung günstigsten Apertur

$$\delta_F = 0,743 \frac{1 + 1,94 \cdot 10^{-6} U}{\sqrt[4]{B_0^3 U^3 (1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)^3}}. \quad (41)$$

Soll nun  $\delta_F$  nur einen Bruchteil  $1/p$ , z. B.  $1/2$  oder  $1/4$ , von  $d_{\min}$  betragen, so ergibt sich mit (33) für den maximal zulässigen Spielraum der Voltgeschwindigkeit  $\Delta U_{\max}$  der Ausdruck

$$\Delta U_{\max} = \frac{9,33}{p} \frac{\sqrt{B_0 U (1 + 0,97 \cdot 10^{-6} U)}}{1 + 1,94 \cdot 10^{-6} U} 10^{-5} \text{ Volt}. \quad (42)$$

Für  $\Delta U_{\max}$  haben wir so die in Tab. 3 angeschriebenen Werte erhalten.

Die im vorhergehenden getroffene Wahl der günstigsten Halbwertsbreite vereinfacht sehr stark die zwischen den einzelnen Größen bestehenden Beziehungen und erlaubt so einen raschen Überblick über die Zusammenhänge. Selbstverständlich könnten wir auch von dieser Vereinfachung absehen, da wir ja in den Gl. (19), (37) und (15) die explizite Abhängigkeit

der Öffnungsfehler- und der Farbfehlerkonstanten von der Linsenstärke  $k^2$  vor uns haben. Aber da die gewählten  $a$ -Werte zu flachen Extremwerten von  $f$ ,  $V_0$ ,  $C_s$  und  $C_F$  führen, ändern

Tabelle 3.

Schwankungsbereich der Voltgeschwindigkeit, für welchen  $\delta_F = \frac{1}{p} d_{\min}$  ist.

Spannung $U$ in Volt	Maximalwert der magnetischen Feldstärke $B_0$ in Gauß		
	10.000	20.000	30.000
40.000	1,76/p	2,49 p	3,06/p
60.000	2,10/p	2,98/p	3,65/p
100.000	2,59/p	3,66/p	4,48/p
300.000	3,67/p	5,19 p	6,36/p

sich diese nicht sehr stark, wenn wir etwas von der günstigsten Halbwertsbreite abweichende Werte für  $a$  wählen. Wir können daher an Stelle der nicht sehr verschiedenen vier Werte von Gl. (24), (25) und (39) auch mit einem mittleren Werte aus diesen Größen rechnen und daher die angeschriebenen Beziehungen als gleichzeitig erfüllt betrachten, wovon wir bei Bestimmung des für ein bestimmtes Auflösungsvermögen zulässigen Farbfehlers bereits Gebrauch gemacht haben.

## Literatur.

- [1] *W. Glaser*, Z. f. Phys. **121**, 647, 1943.
- [2] *W. Bothe*, Z. f. Phys. **5**, 63, 1921.
- [3] *J. Dosse*, Z. f. Phys. **115**, 530, 1940.
- [4] *B. v. Borries* und *E. Ruska*, Z. f. techn. Phys. **19**, 402, 1938.
- [5] *W. Glaser*, Z. f. Phys. **117**, 285, 1941.
- [6] *J. Dosse*, Z. f. Phys. **117**, 722, 1941.
- [7] *E. Ruska*, Arch. f. Elektr. **38**, 102, 1944.
- [8] *K. Siegbahn*, Arkiv f. Mat., Astr. och Fysik, **30**, 1, 1944.
- [9] *L. Marton* und *R. G. E. Hutter*, Phys. Review **65**, 161, 1944; ferner *L. Marton*, Journ. of Appl. Phys. **18**, 522, 1947.
- [10] *E. G. Ramberg*, Journ. of Appl. Phys. **13**, 582, 1942. Vgl. auch *V. K. Zworykin*, *G. A. Morton*, *E. G. Ramberg*, *J. Hillier*, *A. W. Vance*, Electron optics and the Electron Microscope. New York, 3. Printing 1948.
- [11] *V. E. Cosslett*, Proc. of the Physical Society, **58**, 443, 1946.
- [12] *W. Glaser*, Z. f. Phys. **100**, 700, 1936.
- [13] *W. Glaser* und *E. Lammel*, Ann. d. Phys. **40**, 367, 1941; ferner Monatsh. f. Math. u. Phys. **50**, 289, 1943.
- [14] *R. G. E. Hutter*, Journ. of Appl. Phys. **16**, 670, 1945.
- [15] *W. Glaser*, Z. f. Phys. **83**, 104, 1933.
- [16] *W. Glaser*, Z. f. Phys. **120**, 1, 1942.

# Das Geheimnis der Stradivarigeigen.

Von

Eugen Skudrzyk.

Mitteilung aus dem Institut für Schwachstromtechnik der  
Techn. Hochschule in Wien.

(Eingelangt am 18. Februar 1948.)

Die Überlegenheit der alten italienischen Geigen wird auf ihre Einschwingvorgänge und vor allem auf ihre bessere Abstrahlung der tief-frequenten Einschwingvorgänge zurückgeführt. Die Einschwingvorgänge sind nämlich für den Entfernungs- und den Richtungseindruck maßgebend. Eine Stradivarigeige kann daher im Orchester leicht lokalisiert und aus dem Klangkörper plastisch herausgehört werden, und das ist offenbar ihr Vorzug, der beim Solovortrag nicht zur Geltung kommt. Es ist auch der Grund, warum die Beurteilung alter Meistergeigen fast immer zu Fehlresultaten führt, wenn die Instrumente einzeln einem Kreis von Sachverständigen vorgespielt werden.

Die alten italienischen Geigen galten lange Zeit als un-nachahmlich. Mit einem Fingerspitzengefühl ohnegleichen hat Stradivari aus den 60 ihm zur Verfügung stehenden Klanghölzern gerade jene beiden ausgewählt, die wir heute noch für die geeigneten halten. Auch seine Art der Leimung und Holz-sperrung kann nicht übertroffen werden; die äußere Form der Geigen erreichte eine Vollendung, die unsere Geigenbauer mangels einer so hoch entwickelten Handfertigkeit kaum nachzuahmen vermögen.

Im Heinrich-Hertz-Institut für Schwingungsforschung in Berlin unternahm es Dr. H. Meini, führenden Musikern eine Stradivari, eine 1000-Mark- und eine 8-Mark-Geige zur klanglichen Begutachtung vorzuspielen. Die einen entschieden sich für die 8-Mark-Geige, die anderen für die Stradivari, die dritten für die 1000-Mark-Geige. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangte Prof. Sounders in Amerika, indem er feststellte, daß mehr als die Hälfte der Musiker die falsche Geige bevorzugten. Man ist zunächst geneigt, die Fehlresultate als Beweis dafür hinzunehmen, daß die italienischen Geigen nicht wesentlich überlegen sein können und die Vorliebe für sie Modesache sei, oder aber anzunehmen, daß eine Psychose vorliege, der eine gefühlssbetonte Gruppe — kunstverständiges Publikum und ausübende Musiker — unterliegt. Und doch steht die Überlegenheit der alten italienischen Geigen außer Zweifel.

Einen wichtigen Fingerzeig zur Lösung dieses Problems liefert nun die gesicherte Beobachtung, daß die alten italienischen Geigen so gut „tragen“<sup>1)</sup>), d. h. daß ihr Klang mit dem Orchester nicht zu einem farblosen Gemisch verschmilzt, sondern individuell und plastisch herausgehört wird, obgleich sie in der Nähe verhältnismäßig schwach und unaufdringlich tönen. Die Schallintensität der Stradivarigeigen müßte also mit der Entfernung schwächer abklingen, als die der gewöhnlichen Geigen, oder aber ihr Klang müßte durch eine markantere Wirkung vor dem der billigen Instrumente ausgezeichnet sein. Beide Möglichkeiten sind physikalisch nicht von der Hand zu weisen. Wir wissen z. B., daß der Schalldruck in der ebenen Welle konstant, in der Kugelwelle nullter Ordnung der Entfernung, in der Kugelwelle erster Ordnung dem Quadrat der Entfernung usw. umgekehrt proportional ist, sofern wir uns auf die nähere Umgebung der Schallquelle beschränken. Soll also eine Geige auch in der Ferne, im Vergleich zu ihrem Klang in der Nähe, laut klingen, so wird man dafür sorgen müssen, daß möglichst nur ebene Wellen, oder bei den tiefen Frequenzen, wo die Dimensionen des Geigenkörpers klein zur Wellenlänge sind, nur Kugelwellen nullter Ordnung abgestrahlt werden.

Die Geige ist also so zu bauen, daß das Verhältnis zwischen der Wirkleistung (die der Schallabstrahlung in die Ferne entspricht) und der Blindleistung (die im wesentlichen für die Lautstärke in unmittelbarer Nähe verantwortlich ist) möglichst günstig ausfällt. Das bedeutet, daß ein Minimum an Knotenlinien angestrebt werden muß, damit die Geige bei den besonders kritischen tiefen Frequenzen nicht im akustischen Kurzschluß, sondern als Kugelstrahler nullter Ordnung, als pulsierende Kugel wirken kann. Tatsächlich zeigen die Meßergebnisse, daß die guten Geigen im Vergleich zu den billigen Geigen wesentlich weniger Knotenlinien aufweisen<sup>2)</sup>.

Daß übrigens die Schallabstrahlung in die Ferne bei tiefen Frequenzen nur auf den Kugelwellenanteil nullter Ordnung zurückzuführen ist, beweisen die kreisförmigen Richtcharakteristiken der Geigen. Bisher wurde bei tiefen Frequenzen nur eine Schaukel-Schwingung der Geigendecke um eine schräg durch sie laufende, annähernd geradlinige Knotenlinie festgestellt<sup>2)</sup>; da eine solche Schwingung nur Kugelwellen erster Ordnung hervorrufen kann und so eine 8-förmige Richtcharakteristik erzeugen müßte, ist sie praktisch bedeutungslos. Das Schallfeld bei tiefen Frequenzen kann daher nur auf eine der Beobachtung entgangene, reine

<sup>1)</sup> Wertvolle Anregungen danke ich hier Herrn Otto Copony.

<sup>2)</sup> K. Backhaus, Z. f. techn. Physik **9** (1928), S. 491; Z. f. Physik **62** (1930), S. 143; Z. f. Physik **72** (1931), S. 218, Wien; Harms, Handbuch der Experimentalphysik **17**, 3. Teil, S. 202.

Pulsationsschwingung des Geigenkörpers (Decke gegen Boden) zurückgeführt werden.

Nun steht es wohl außer Zweifel, daß die Qualität der Stradivarigeigen nicht nur in ihrem offenbar besseren Wirkungsgrad liegen kann, sondern tiefere Ursachen haben muß. Eine Arbeit von *Békésy*<sup>3)</sup> gibt hier wertvolle Hinweise; sie zeigt, daß das Entfernungsempfinden auf tieffrequente Einschwingvorgänge zurückzuführen ist, die ihren Charakter mit dem Abstand von der Schallquelle ändern und so infolge des Schalldruck-Schallschnelle-Empfangs des menschlichen Ohres zu einem von der Entfernung abhängigen Gehörseindruck führen. Reine Sinustöne erzeugen keinen Entfernungseindruck, da bei ihnen Schalldruck und Schallschnelle einander proportional sind. Ähnlich verhält es sich auch mit dem Richtungseindruck; rein harmonisch schwingende Schallquellen können in Innenräumen kaum lokalisiert werden (Versuch mit Kopfhörern oder Lautsprechern, die im Raum verteilt und mit verschiedenen Tonhöhen gleichzeitig betrieben werden!). Erst die Beimischung von Einschwingvorgängen (z. B. durch An- und Abschalten) verleiht ihnen jene individuelle Note, die es ermöglicht, sie aus dem allgemeinen Zusammenklang herauszuhören<sup>4)</sup>. Die guten Geigen weisen somit nicht nur markante Einschwingvorgänge auf, sondern — und das gilt in besonderem Maß für die tieffrequenten Einschwingvorgänge — können diese auch in die Ferne, d. h. in Form von Wirkleistung, abstrahlen. Das ist offenbar der wahre Schlüssel zum Verständnis der Stradivarigeigen, dem gegenüber alle anderen Einflüsse, wie Klangfarbe, Lack, Holzdicke usw., in den Hintergrund treten<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> G. *Békésy*, Über die Entstehung der Entfernungsempfindung beim Hören. Akust. Z. **3** (1938), S. 21.

<sup>4)</sup> E. *Skudrzyk*, Der Entfernungseindruck, ein entscheidender Faktor für die Qualität elektroakustischer Darbietungen, für die Raumakustik und für den Musikinstrumentenbau, Elektrotechnik und Maschinenbau **65** (1948), S. 67. — Von der Tatsache, daß die tiefen Frequenzen tatsächlich für die Plastizität des Klangeindruckes maßgebend sind, kann man sich leicht bei Radioübertragungen überzeugen. Schneidet man die tiefen Frequenzen unterhalb 300 Hz ab, verwendet man Lautsprecher, die die tiefen Töne schlecht abstrahlen, oder stellt man die Lautstärke zu leise ein (dann fallen nämlich die tieffrequenten Einschwingvorgänge infolge der geringeren Ohrempfindlichkeit für tiefe Töne bei geringeren Lautstärken zuerst unter die Hörgrenze), so klingen musikalische Darbietungen sofort unlebendig und unplastisch, d. h. leierkastenartig.

<sup>5)</sup> Es sei besonders vermerkt, daß die Frequenzkurve einer Geige kein eindeutiges Wertmaß für ihre Qualität darstellt. Das wäre nur der Fall, wenn das menschliche Ohr eine genaue *Fourier*-Analyse ausführen, d. h. also bei tiefen Frequenzen und unperiodischen Vorgängen über große Zeitintervalle integrieren würde. Da das aber keineswegs der Fall ist, hängt der Klangeindruck gerade bei den tiefen Frequenzen, im Gegensatz zur *Helmholzschen* Theorie des Hörens und zum Ohmschen Gesetz der Akustik, wesentlich von der Phase der Teiltöne ab. Würde die *Helmholzsche* Resonanztheorie gelten, so dürfte man z. B. keine Echos empfinden, sondern

Beim Bau hochwertiger Geigen muß demnach dafür gesorgt werden, daß besonders bei tiefen Frequenzen keine Knotenlinien auftreten. Um das zu erreichen, muß die Geschwindigkeit der Biegewellen in Geigendecke und -boden und damit der E-Modul groß, das Holz leicht und die Wölbung und ihre Dicke sorgfältig durchdacht sein<sup>6)</sup>. Allzugroße Steifigkeit muß natürlich vermieden werden, da sonst die Geige zu hoch abgestimmt und zu unempfindlich würde. Andererseits darf die Geige auch nicht zu weich, d. h. die Holzdicke nicht zu gering sein, damit die Einschwingvorgänge die Strahlungsdämpfung nicht reduzieren. Sollen die Einschwingvorgänge markant hervortreten, darf weiters die innere Dämpfung des Holzes nicht zu groß sein; ähnliches gilt auch für einen guten mechanisch akustischen Wirkungsgrad. Da Holz durch lange Lagerung härter und dämpfungsärmer wird, ist es verständlich, daß Geigen mit zunehmendem Alter in der Regel besser werden.

Die Wissenschaft ermöglicht es heute, Geigen zu bauen, die denen Stradivaris sehr nahe kommen und sie im Lauf der Zeit noch übertreffen werden. Das beweisen schon z. B. heute die modernen Wiener Geigen, bei deren Konstruktion unter anderem die hier besprochenen Grundsätze leitend waren<sup>7)</sup>, indem das Prinzip der nichtunterteilten Schwingung (Kolbenmembran) vorangestellt und die Geige als zweimembranigen Lautsprecher aufgefaßt wurde, dem die Aufgabe zufällt, die Saitenschwingung verzerrungsfrei zu verstärken und abzustrahlen. Lineare Verzerrungen, wie z. B. eine zu kräftige Abstrahlung der hohen Frequenzen, haben erfahrungsgemäß einen scharfen und harten Klang zur Folge, nichtlineare Verzerrungen dagegen erzeugen Differenztonen und bewirken eine Kopplung zwischen den nichtharmonischen Eigenfrequenzen des Geigenkörpers, die sich besonders bei den Ein- und Ausschwingvorgängen durch einen rauhen und unangenehmen Klangeindruck störend bemerkbar machen können.

---

müßte statt dessen lediglich die angestoßenen, exponentiell abklingenden Eigenfrequenzen hören. Die Tatsache des Entfernungseindrückes ist ein weiterer Beweis dafür, daß das Klangbild nicht durch die Amplituden der Teiltöne allein bestimmt ist. *Békésys* Wirbeltheorie des Hörens führt hier zu einer völligen Klärung der Verhältnisse, Einzelheiten hierüber seien aber einer späteren Veröffentlichung vorbehalten.

<sup>6)</sup> Die Wiederentdeckung der wahren Bedeutung der Wölbung und ihres entscheidenden Einflusses auf die Qualität einer Geige geht auf *W. Lutschinger* zurück.

<sup>7)</sup> Vortrag von *W. Lutschinger* vor der Gesellschaft für Naturwissenschaft und Technik in Wien, im Dezember 1947.

# Die mechanisch-biologische Wirkung des Ultraschalles auf Grund der Analogie zwischen Schall und Wärme.

Von  
**Eugen Skudrzyk.**

Mitteilung aus dem Institut für Schwachstromtechnik der  
Techn. Hochschule in Wien.

(*Eingelangt am 18. Februar 1948.*)

Schall und Wärme sind in Wesen und Wirkung verwandte Erscheinungen: Man verbrennt sich mit Ultraschall, kann mit Schall kalt verdampfen und kalt kochen. Man kann dem Schall sogar eine Temperatur zuschreiben und den heute immer noch problematischen Schallstrahlungsdruck nach dem *Boyle-Mariotteschen* Gesetz berechnen. Der wesentliche physikalische Unterschied zwischen Schall und Wärme beruht darin, daß die Wärmeschwingungen einem statistischen Gleichgewichtszustand entsprechen und sich daher dauernd erhalten, während die infolge der inneren Reibung gedämpften Schallwellen allmählich in das Wärmespektrum übergehen. Ausschlaggebend für die physiologisch-medizinische Wirkung des Ultraschalles ist die im Vergleich zu den Wärmeschwingungen wesentlich tiefere Frequenzlage, die dadurch bedingten größeren Schwingungsamplituden und die stärkere Kavitation.

Das Studium des Ultraschalles hat im letzten Jahrzehnt zu Erfolgen geführt, die alle Erwartungen übertroffen haben; man hat sich seine intensive mechanische und thermische Wirkung in Medizin, Chemie und Metallurgie dienstbar gemacht. Mannigfaltig sind die Möglichkeiten in der Medizin. Manche der Gehörerkrankungen können durch Ultraschall geheilt und gewisse Arten von Schwerhörigkeit gemildert werden<sup>1)</sup>. Die Zahnbehandlung wird durch den Ultraschall auf eine neue Basis gestellt, Eiterherde lassen sich durch Ultraschall beseitigen, bei der Bestrahlung von Rheumatikern wurden große Erfolge erzielt<sup>2)</sup>. Besonders segensreich aber dürfte sich der Ultraschall bei der Bekämpfung des Krebses<sup>3)</sup> auswirken; es kann schon

<sup>1)</sup> *L. Wyty*, Die Ultraschallbehandlung von Ohrgeräuschen. Medizinische Wochenschrift, Wien. 1948, S. 405.

<sup>2)</sup> Vgl. die von der Firma Ultraakust-Gerätebau Ruhmannsfelden Ndb. (Deutschland) herausgegebene Z. für medizinischen Ultraschall (2 Hefte bisher erschienen).

<sup>3)</sup> *H. Auler, W. Woik*, Die Einwirkung von Ultraschallwellen auf die Krebszellen des Mäuseascites. Z. für Krebsforschung 53 (1942), S. 90. — *C. Wiethe*, Klinische Erfahrungen mit Ultraschall. Wiener klinische Wochenschrift 2 (1948), S. 1.

heute als erwiesen gelten, daß Krebszellen durch kräftigen Ultraschall wesentlich stärker geschädigt werden als gesunde Zellen. Leider wird die nutzbringende Anwendung des Ultraschalles durch die mangelhafte Kenntnis seines Wesens erschwert; die Ärzte sind im unklaren bezüglich der zu verwendenden Frequenzen und Intensitäten; es fehlt an systematischen Untersuchungen. Es ist daher an der Zeit, die Ursachen der intensiven Wirkung des Ultraschalles zu erörtern und sie in eine Reihe von Elementarerscheinungen zu zerlegen.

Am einfachsten zu übersehen ist die durch die innere Reibung bedingte Wirkung des Ultraschalles<sup>4)</sup>; die Schallwellen dringen tief in die Gewebe ein und verursachen eine leichte Erwärmung. Schwebeteilchen (Nebeltröpfchen, Blutkörperchen) werden bei tiefen Frequenzen infolge der inneren Reibung von der Schallbewegung mitgeführt. Mit zunehmender Frequenz machen sich aber ihre Trägheitswiderstände immer stärker bemerkbar, so daß die Teilchen in bezug auf die Schallbewegung zurückbleiben und schließlich überhaupt nicht mehr mitschwingen<sup>4)</sup>. In diesem Frequenzbereich, der bei Nebeltröpfchen in Luft oberhalb 50 kHz, bei kolloidalen Kalkteilchen in Wasser und den Blutkörperchen im Blut oberhalb von etwa 1 MHz liegt, ist die Relativgeschwindigkeit der Teilchen gleich der Schallschnelle des Mediums. Es treten daher Reibungsverluste auf. Die Reibungsleistung äußert sich offenbar in einer Temperaturerhöhung des Teilchens und des angrenzenden Mediums und läßt sich nach der bekannten Stokeschen Formel leicht abschätzen. Man würde zunächst annehmen, daß der größte Teil der Reibungswärme durch das am Teilchen vorbeiströmende Medium abgeführt wird. Das ist aber keineswegs der Fall, denn bei den hohen Frequenzen sind die Schallamplituden selbst bei den stärksten Intensitäten, die wir heute erzeugen können, nur von der Größenordnung der Atomdurchmesser. Es ist daher verständlich, daß im Falle kleiner Teilchen, scharfer Kanten oder Spitzen so hohe Temperaturen entstehen können, daß die Teilchen zerspringen oder oberflächlich abschmelzen, bis sie klein genug sind, die Schallbewegung völlig mitzumachen.

Auch die Bjerknesskräfte<sup>4)</sup> spielen in der Akustik eine Rolle: Zwei gleichphasig schwingende Teilchen ziehen sich an, ähnlich wie sich zwei gleichnamige Magnetpole abstoßen. Diese Anziehungskräfte werden durch Strömungen ausgelöst, die sich zwischen den Teilchen ausbilden. Sie sind der Energiedichte des Schalles proportional und haben die bekannte akustische Koagulation zur Folge, die bei Nebeltröpfchen oder Rauchteilchen

<sup>4)</sup> Vgl. die zusammenfassenden Referate in Hiedemann, Ultraschallforschung; Bergmann, Ultraschall.

sehr schön sichtbar gemacht werden kann. Bei starker Be-  
schallung koagulieren die Teilchen zu großen Tropfen (Regen  
nach Flakfeuer) oder dichten Flocken (Rauch, Staub).

In Flüssigkeiten ist schließlich die unter dem Namen „Kavitation“ bekannte Erscheinung von größter Bedeutung<sup>4)</sup>. Bei Schalleistungen von 1 Watt/cm<sup>2</sup> treten beispielsweise in Wasser bereits Schalldruckamplituden von 1,5 Atm. auf. In der Unterdruckphase steht das Medium daher unter einer starken Zugspannung und neigt dazu, an kleinen Schwebeteilchen und scharfen Kanten, wo auch die Reibungswärme ihren Teil bei-  
trägt, aufzureißen; es bilden sich kleine Bläschen. Sobald aber die Zugspannung wieder aufhört, stehen die Bläschen unter dem Über-  
druck  $2 a/r$  der Oberflächenspannung  $a$ , der mit abnehmenden Bläschenradien  $r$  sehr große Werte annimmt. Die Bläschen lösen sich daher explosionsartig auf, sie zerknallen und er-  
zeugen dabei einen sekundären Druckstoß, der mehrere hundert Atmosphären betragen kann. Da das Aufreißen des Mediums an das Entstehen von Bläschenkeimen gebunden ist und daher Zeit benötigt, tritt die Kavitation bei den tiefen Frequenzen besonders kräftig auf. Daß der Kavitationsprozeß starke korro-  
dierende Wirkungen auslöst, braucht kaum besonders betont zu werden. Rasierklingen werden nach kurzer Beschallung unbrauchbar, Staniolbeläge zerreißen<sup>4)</sup>; die Kavitation bedeutet sogar den Tod der meisten Schiffsschrauben. (Sie wird durch die Schraubenbewegung auf der Unterdruckseite ausgelöst.) Es ist wahrscheinlich, daß der Kavitation auch bei der Bekämpfung des Krebses eine wichtige Rolle zufallen wird (Magnetostruktions-  
schwinger, Frequenzen zwischen 10 und 150 kHz!).

Wenn wir zu höheren Frequenzen übergehen, entziehen sich die Einzelheiten der Wellenausbreitung immer mehr unserer Beobachtung; es liegt daher nahe, die detaillierte Wellenvor-  
stellung überhaupt fallen zu lassen und die Wirkung des Ultral-  
schalles allein auf Grund seines Vorrats an mechanischer Energie zu untersuchen. Bekanntlich besitzen alle Körper von Natur aus ein beträchtliches Maß mechanischer Schwingungsenergie in ihrer Wärmebewegung, d. h. in der *Brown'schen* Molekular-  
bewegung. Nach der *Debye'schen* Theorie der spezifischen Wärme fester Körper<sup>5)</sup>, die sich ohne weiteres auf Flüssigkeiten und Gase ausdehnen läßt, wird die Wärmebewegung als Viel-  
zahl elastischer Eigenschwingungen (Schallschwingungen) auf-  
gefaßt, die untereinander leicht gekoppelt sind. Die ursprüng-  
liche Schwingungsenergie verteilt sich daher allmählich auf das gesamte Eigenwertspektrum, es bildet sich eine stationäre Energieverteilung aus, die dauernd erhalten bleibt, wie immer

---

<sup>5)</sup> M. Schäfer, Einführung in die theoretische Physik, Bd. II, oder eines der übrigen Standardwerke.

auch der Anfangszustand geartet war. Die innere Energie einer solchen statistisch-thermisch angeregten Schwingung kann leicht mit Hilfe der bekannten Planckschen Formel des harmonischen Oszillators berechnet werden:

$$u_v = \frac{hv}{e^{hv/kT} - 1} \quad (1)$$

Sie hängt nur von der Frequenz und von der Temperatur ab. Bei hohen Temperaturen (= Zimmertemperatur) ist der Exponent klein gegen 1, die Energie erreicht den größtmöglichen Wert  $kT$ . Bei tieferen Temperaturen dagegen reicht die Wärmebewegung nicht mehr zu ihrer vollständigen Anregung aus (entsprechend wird  $u_v < kT$ ). Bemerkenswert ist ferner die für die Wärmebewegung charakteristische Tatsache, daß die mittlere Energie einer Eigenschwingung nicht von der Größe des Körpers abhängt, sondern je Freiheitsgrad genau so groß ist wie die eines Moleküls oder etwa eines durch die Brownsche Molekularbewegung ausgestoßenen Galvanometerspiegels. Da aber bei größeren Körpern die Eigenfrequenzen entsprechend dichter liegen, ist der Wärmeinhalt dennoch der Körpergröße proportional.

Wäre der Körper ein ideales Kontinuum, so würde er unendlich viele Eigenschwingungen ausführen und sein Energieinhalt als Summe der unendlich vielen Beiträge (1) unendlich groß werden (schon aus diesem Grund kann es keine idealen Kontinua endlicher Größe geben). Da er aber aus  $N$  Molekülen aufgebaut ist, kann er höchstens  $3N$  Eigenschwingungen ausführen. Man könnte ihre Frequenzen nach der Raumgittertheorie berechnen (was auch tatsächlich geschehen ist), gelangt jedoch schneller zum Ziel, wenn man den Körper in erster Näherung als Kontinuum auffaßt und dessen asymptotisch berechnete Eigenfrequenzreihe nach der  $3N$ -ten abbricht; man gewinnt auch so eine brauchbare Näherung. Die Elastizitätstheorie ergibt für die  $3N$ -te Eigenfrequenz, der höchsten Frequenz des Wärmespektrums, den Ausdruck:

$$\gamma_g^3 = \frac{9N}{4\pi V} \frac{1}{2/c_t^3 + 1/c_l^3} \quad (2)$$

$N$  = Zahl der Moleküle im Volumen  $V$ ,

$c_l$  = Schallgeschwindigkeit für Longitudinalwellen,

$c_t$  = Schallgeschwindigkeit für Schubwellen.

Für Flüssigkeiten und Gase ist im Nenner der Summand  $2/c_t$  zu streichen. Man erhält dann für Wasser  $\gamma_g = 4,4 \cdot 10^{12}$  Hz, für Luft  $\gamma_g = 8,9 \cdot 10^{10}$  Hz, also Frequenzen, bei denen die Wellenlänge größtenteils gleich dem Atomabstand ist. Für die im Frequenzintervall  $dv$  enthaltene Schwingungsenergie geht dann durch Multiplikation von Gl. (1) mit der asymptotisch be-

stimmten Zahl der im Intervall  $d\nu$  enthaltenen Eigenfrequenzen folgender Ausdruck hervor:

$$U_\nu = \frac{9 N}{\gamma_g^3} \frac{h \nu^3 d\nu}{e^{h \nu/kT} - 1}. \quad (3)$$

Bei Zimmertemperatur ist  $h \nu/kT$  klein gegen 1, so daß die Exponentialfunktion in eine Reihe entwickelt werden kann: Es ergibt sich:

$$U = 3 N k T (3 \nu^2 d\nu / \gamma_g^3) = 3 U_g \nu^2 d\nu / \gamma_g^3. \quad (4)$$

$U_g$  = Wärmeinhalt des Körpers.

Die spektrale Energieverteilung nimmt somit quadratisch bis zur Gasfrequenz zu. Bei sehr tiefen Temperaturen geht jedoch der quadratische Anstieg gemäß Gl. (3) allmählich in einen exponentiellen Abfall über. Bei Temperaturen von  $0,1^\circ\text{K}$  liegt das Maximum der spektralen Energieverteilung bei Frequenzen von der Größenordnung 100 MHz, also bereits bei höheren Ultraschallfrequenzen. Es ist daher wahrscheinlich, daß in der unmittelbaren Nähe des absoluten Nullpunktes Wärme und Schall immer mehr ineinander greifen, bis schließlich auch die Ausbreitungsgeschwindigkeiten übereinstimmen (vgl. weiter unten).

Berechnet man die Energiedichte der Wärmeschwingungen im Frequenzbereich 1—4 kHz, so erhält man Zahlenwerte, die nur wenig unter der Hörschwelle liegen. Tatsächlich ist ja bekannt, daß die Brownsche Molekularbewegung beinahe hörbar ist. (Das Muschelrauschen im Frequenzbereich 3—5 kHz ist offenbar eine Folge der durch Resonanz verstärkten Brownschen Molekularbewegung.) Im Wasser entspricht die Energiedichte der Wärmeschwingungen im Frequenzbereich 100—200 MHz einer Schalleistung von  $10^{-5}$  Watt/cm<sup>2</sup>, im Bereich 1000—2000 MHz bereits einer Schalleistung von  $10^{-1}$  Watt/cm<sup>2</sup>. Das bedeutet, daß bei höheren Frequenzen die heute erzeugbaren Schalleistungen bereits in der Brownschen Molekularbewegung untergehen würden. Die gesamte Wärmeenergie des Wassers beträgt bei  $300^\circ\text{K}$  etwa 300 cal. Grad = 1300 Watt.sek/cm<sup>3</sup>. Einer Ultraschallleistung von 1 Watt/cm<sup>2</sup> dagegen entspricht die fast 100millionenmal geringere Energiedichte von  $1/c_l = 6,6 \cdot 10^{-6}$  Watt.sek/cm<sup>3</sup>.

Infolge der Kleinheit der Schallenergie im Vergleich zum Wärmeinhalt des Körpers ist es erlaubt, die Schallbewegung als zusätzliche Brownsche Molekularbewegung aufzufassen und sie nach den Methoden der mathematischen Störungstheorie zu behandeln. Wir kommen so zum Ergebnis, daß der Schall einen Spezialfall der Wärmebewegung darstellt und es nur eine Frage der Definition ist, was wir als Schall und was wir als Wärme

bezeichnen wollen. Tatsächlich wären wir heute schon in der Lage, die Wärmebewegung in der Nähe des absoluten Nullpunktes durch Ultraschallquarze hervorzurufen.

Diese Analogie zwischen Schall und Wärme äußert sich auch in ihren Wirkungen.

1. Ein Übermaß an Wärme ruft Verbrennungen hervor; starker Ultraschall hat die gleichen Folgen. Da der Ultraschall bei Frequenzen unterhalb 1 MHz tief in die Gewebe, sogar in die Knochen eindringt, löst die Verbrennung ein ungewöhnlich stechendes Schmerzgefühl aus. Merkwürdig ist, daß die Nerven trotz der großen Schallgeschwindigkeit bei schwachen Schallintensitäten erst nach Zeitintervallen von der Größenordnung einer Sekunde auf die Schalleinwirkung reagieren.

2. Beim Erwärmen verdampfen Flüssigkeiten und beginnen schließlich zu kochen. An rauen Stellen der Gefäßwände und an Schwebeteilchen kann eine explosionsartige Entwicklung von Bläschen beobachtet werden. Nach kurzer Zeit sind die gasenden Stellen verbraucht (d. h. abgeschmolzen oder abgebrockelt) und neue übernehmen die Bläschenproduktion.

Die Bjerkenesskräfte führen zu einer Koagulation aller benachbarten gleichphasig schwingenden Teilchen. Da die mechanischen Wellenlängen der Wärmeschwingung nur von der Größenordnung der Atomabstände sind, beschränkt sich diese Koagulation auf Zonen von höchstens der Größe eines Eiweißmoleküls. Ganz ähnliche Beobachtungen macht man bei der Ultraschallkavitation; man erkennt hier noch deutlicher als beim Kochen, daß der Reibungswärme ein wesentlicher Anteil an der Bläschenentwicklung zukommt. — Durch Kavitation werden, wie durch Kochen, Flüssigkeiten und Schmelzen entgast, feste Stoffe beschleunigt gelöst. Durch Ultraschallkavitation ist es sogar möglich, stabile Emulsionen herzustellen und Metalle, z. B. Quecksilber, in Wasser zu dispergieren. Nur eines unterscheidet die verwandten Prozesse: infolge der relativ geringen Energiedichte des Ultraschalles reichen die Bjerkenesskräfte im allgemeinen nicht aus, den Eiweißgehalt der Zellen wie beim Kochen zu koagulieren. Dafür tritt aber unter günstigen Umständen Flockenbildung, d. h. eine ähnliche Koagulation im Großen auf.

3. Erwärmte Körper dehnen sich aus. Auch die Beschallung führt eine Ausdehnung in der Fortschreibungsrichtung der Wellen herbei. Wenn man diese Ausdehnung z. B. durch Einführen eines starren unbeweglichen Körpers verhindert, so wird auf diesen der „Schallstrahlungsdruck“ ausgeübt. Es ist bemerkenswert, daß der „Schallstrahlungsdruck“ gaskinetisch ge deutet und berechnet werden kann. Der Druck ist als zeitlicher Mittelwert der auf die Einheit der Begrenzungsfläche wirkenden Kräfte definiert:

$$p = \frac{1}{T} \int_0^T K dt = \frac{1}{T} \int_0^T \sum m x dt = \sum m v_2 - \sum m v_1. \quad (5)$$

$m$  = Masse eines Moleküls,  
 $v_1, v_2$  = Geschwindigkeiten des Moleküls vor und nach  
dem Zusammenstoß mit der Wandung.

In der Zeiteinheit prallen offenbar alle die Moleküle auf die Wandung auf, die in der positiven Richtung fortschreiten und sich in einem Zylinder von der Höhe  $v = v_1$  befinden; ihre Masse ist  $\frac{1}{2} \rho v$  ( $\rho$  = Dichte). Nun wird beim ideal elastischen Zusammenstoß das Molekül mit der gleichen Geschwindigkeit zurückreflektiert, so daß die gesamte Geschwindigkeitsänderung  $2v$  beträgt; also gilt:

$$p_0 = \frac{1}{2} \rho v \cdot 2v = v^2. \quad (6)$$

Führen die Moleküle eine zusätzliche Schallbewegung  $u$  aus, so ist ihre Geschwindigkeit  $v + u$ , und man erhält entsprechend:

$$p = \frac{1}{2} \rho (v + u) 2(v + u) = \rho v^2 + 2\rho uv + \rho u^2. \quad (7)$$

Das erste Glied entspricht dem atmosphärischen Druck, das zweite, das periodisch mit  $u$  ist, dem Schalldruck, das dritte ist ähnlich gebaut wie das erste und stellt den Schallstrahlungsdruck dar:

$$p_{\text{str}} = \rho u^2 = E. \quad (8)$$

- Es bedeutet den Impulstransport durch die Flächeneinheit infolge der Schallbewegung und ist mit der Energiedichte  $E$  in der Schallwelle identisch (maximale kinetische Energiedichte = maximale potentielle Energiedichte = Gesamtenergiedichte =  $2 \cdot \frac{1}{2} \rho u^2$ ); die mysteriöse Beziehung „Schallstrahlungsdruck = Energiedichte“ findet so ihre anschauliche Deutung. Man kann sogar noch einen Schritt weiter gehen und eine Schalltemperatur  $T_s$  durch die der gewöhnlichen Temperaturdefinition analoge Beziehung einführen:

$$\begin{aligned} E &= 2c_p T_s \text{ bei Gasen,} \\ E &= c_p T_s \text{ bei Flüssigkeiten und festen Körpern,} \\ c_p &\text{ spezifische Wärme.} \end{aligned} \quad (9)$$

Der Faktor 2 bei Gasen trägt der Tatsache Rechnung, daß die Schallwelle neben kinetischer auch potentielle Energie

aufweist, so daß die Zahl der Freiheitsgrade verdoppelt wird. (Daß diese Korrektur notwendig ist, stellt einen weiteren Beweis für das Versagen der gaskinetischen Methoden dar, sobald die Dichte zeit- und ortsabhängig wird.<sup>6)</sup>) Bei festen Körpern sind die potentiellen Freiheitsgrade jedoch bereits in der spezifischen Wärme berücksichtigt. Man kann den Schallstrahlungsdruck sogar nach dem *Boyle-Mariotteschen* Gesetz berechnen, wenn man die gewöhnliche Temperatur durch die Schalltemperatur (7) ersetzt und mit dem Faktor 3 multipliziert; der Strahlungsdruck weist nämlich nur eine Komponente in der Fortschreitungsrichtung der Welle auf, das *Boyle-Mariottesche* Gesetz liefert den räumlichen Mittelwert des Druckes.

Soweit stimmt die Wirkung des Schalles mit der Wärme überein. Es treten aber auch gewisse Diskrepanzen auf; sie sind es zum Teil, die den Erfolg des Ultraschalles in der Medizin bedingen:

1. Man verbrennt sich z. B. bei einer Frequenz von 500 kHz mit Schallstrahlen, einer Leistung von nur 2 Watt/cm<sup>2</sup>; dieser Leistung entspricht eine Energiedichte von  $2/1,5 \cdot 10^5 = 1,4 \cdot 10^{-5}$  Watt sek/cm<sup>2</sup> und eine Schalltemperatur von  $1,4 \cdot 10^{-5} / 4,2 = 3,3 \cdot 10^{-6}$  Grad. Eine Schalltemperatur von  $1/300.000$  Grad ruft also bereits Verbrennungserscheinungen hervor; der Schall erweist sich in diesem Fall ungefähr 10.000.000 wirksamer als die Wärme ( $20^\circ$  Wassertemperatur +  $33^\circ$  zusätzliche Temperatur). Wir müssen vermuten, daß die Ursache für die intensive Wirkung des Ultraschalles seine wesentlich tiefere Frequenzlage ist. Denn im Wärmespektrum (des Wassers z. B.) liegt der wesentliche Anteil der Schwingungsenergie bei Frequenzen von der Größenordnung  $4 \cdot 10^{12}$  Hz, während wir es beim medizinischen Ultraschall gewöhnlich mit Schwingungen von etwa 500 kHz zu tun haben, die gerade so viel tiefer liegen, als der Ultraschall physiologisch wirksamer ist als die Wärme.

Nun haben wir bei der Besprechung der Gl. (8) festgestellt, daß die Energiedichte dem Quadrat der Geschwindigkeitsamplitude proportional ist. Die Schwingungsamplitude selber nimmt also bei vorgegebener Energiedichte mit abnehmender Frequenz  $\gamma$  proportional  $1/\gamma$  zu. Es ist daher naheliegend, einen Teil der physiologischen Wirkung des Ultraschalles mit den Schwingungsamplituden in Verbindung zu bringen, die eben bei gleicher Energiedichte beim Schall infolge der tiefen Frequenzlage millionenmal größer sind, als die der Wärmebewegung. Schließlich ist ja auch die Wärmeausdehnung und damit die Ausdehnung beschallter Stoffe eine Funktion der Schwingungsamplitude, denn sie wird ja gemäß der geläufigen Erklärung auf

<sup>6)</sup> E. Skudrzyk, Die Theorie der inneren Reibung in Gasen und Flüssigkeiten und die Schallabsorption. Acta Phys. Austr. **2** (1948), Heft 2; Die innere Reibung in Gasen und Flüssigkeiten. M. und W. **3** (1948), S. 7.

die Nichtlinearität der zwischen den Molekülen auftretenden Kraftwirkungen (als Funktion des Molekülabstandes) zurückgeführt<sup>5)</sup>. Bei tieferen Frequenzen dagegen werden wegen der großen Schallwellenlängen die Zellen nur hin und herbewegt, so daß diese „Pseudowärmewirkung“ sich nicht ausbilden kann.

Wir kommen so zu der Erkenntnis, daß Ultraschallschwingungen höherer Frequenz in den Geweben eine millionenfach größere Wärmeausdehnung hervorrufen als energiegleiche Wärmestrahlen; die Zellen werden kräftig massiert und durchgeknetet, eventuelle Verkalkungen gelöst oder zersprengt, während die Energiedichte dabei so gering bleibt, daß das Eiweiß nicht gerinnen kann. Das ist offenbar neben der Kavitation die Erklärung für die erstaunlichen Erfolge der Ultraschalltherapie.

2. Die Ultraschallschwingungen breiten sich mit großer Geschwindigkeit aus, die Wärmewellen dagegen pflanzen sich nur langsam fort. Die geringe Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärmewellen kann nicht als Gruppengeschwindigkeit der Schallwellen gedeutet werden, da hierfür im Widerspruch zur Erfahrung eine nahezu unendliche Dispersion Voraussetzung wäre. Nun entsprechen aber die Wärmeschwingungen einem statistischen Gleichgewicht, d. h. sie erhalten sich dauernd, indem sie in der Zeiteinheit genau so viel Energie von anderen Schwingungen und durch die elektromagnetische Strahlung aufnehmen, als sie abgeben. Schallwellen dagegen sind bei hohen Frequenzen äußerst stark gedämpft. Nun kann aber der Vorgang der Wärmeleitung sicherlich nicht als statistisches Gleichgewicht aufgefaßt werden; die Dämpfung der mechanischen Wellen darf daher nicht mehr vernachlässigt werden. Extrapoliert man die bekannten Formeln, so ergeben sich bei den hohen Wärmefrequenzen Dämpfungen von der Größenordnung 1 db je Atomabstand. Die Schallwellen sind daher nach wenigen Atomabständen abgeklungen, und die Geschwindigkeit der Wärmewellen wird im wesentlichen eine Frage der Einstelldauer des statistischen Gleichgewichtes.<sup>7)</sup> Nur in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes, wo die Wärmeschwingungen höherer Frequenz keine nennenswerte Energie mehr führen, die energetisch überwiegenden Schwingungen also nicht mehr so stark gedämpft sind, wäre mit einer der Schallgeschwindigkeit am absoluten Nullpunkt entsprechenden Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärmewellen zu rechnen.

3. Durch Wärme ist es nicht möglich, eine dem Schall-sprudel analoge Wirkung hervorzurufen; das Wallen und Brodeln

<sup>7)</sup> Die Debeyesche Theorie operiert also im wesentlichen mit Wellen, die „aperiodisch“ gedämpft sind; darin liegt ihre Schwäche. Daß die Wellenvorstellungen offenbar trotzdem beibehalten werden können (vgl. Randbedingungen), muß daher dem implicite vorausgesetztem statistischen Gleichgewicht zuzuschreiben sein.

beim Kochen dürfte nur auf sekundäre Begleiterscheinungen (Gasentwicklung usw.) zurückzuführen sein. Voraussetzung für einen akustischen Springbrunnen ist eine zu beiden Seiten der Oberfläche verschiedene Schallenergiedichte; bei einem durch Wärme verursachten Sprudel müßte entsprechend die Temperatur zu beiden Seiten der Oberfläche verschieden sein; infolge der langsam Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wärme und der Strahlungsverluste kann jedoch nur ein stetiger Temperaturübergang beim Durchtritt durch die Grenzschicht auftreten, so daß die Voraussetzungen für einen Sprudel nicht erfüllt sind.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die innere Reibung die primäre Ursache für die Kopplung zwischen den im Wärmespektrum auftretenden mechanischen Eigenschwingungen ist und nicht etwaige Nichtlinearitäten ihres elastischen Verhaltens. Denn diese Kopplung leitet den Anfangszustand, der auch eine Schallschwingung sein kann, allmählich in das Wärmespektrum über. Zum anderen Teil ist es die innere Reibung, die die Umwandlung von Schall in Wärme herbeiführt. Die innere Reibung und die Kopplung zwischen den Eigenschwingungen sind daher offenbar identische Erscheinungen.

# Abhängigkeit der Röntgen-Kleinwinkelstreuung von Form und Anordnung der kolloiden Teilchen in dichtgepackten Systemen.

I. Mitteilung:  
Das Lamellenpaket.

Von  
**Günther Porod.**

Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 5. März 1948.)

## Zusammenfassung.

Im Anschluß an Betrachtungen von *O. Kratky* über den Aufbau der Zellulose aus Mizellenpaketen wird die Röntgenstreuung eines speziellen Modells für die orientierte Zellulosefaser berechnet. Es zeigt sich, daß zwischen einer Kleinst- und Kleinwinkelstreuung unterschieden werden muß, wovon nur die erstere bei der Zellulose gefunden wurde. Das Rechenergebnis führt zu dem Schluß, daß in Übereinstimmung mit *O. Kratky* in dichtgepackten Systemen in erster Linie die *Anordnung* der Teilchen für das Streuverhalten maßgebend ist. Hinsichtlich der Anordnung resultiert eine Zweiteilung in paketartige und gleichmäßig dichtgepackte Systeme. Es wird darauf hingewiesen, daß es sich bei ersteren um einen in der Natur weitverbreiteten Bautyp handelt.

## I. Problemstellung.

Unter dichtgepackten Systemen mögen solche kolloide Systeme verstanden werden, bei denen die Teilchen so dicht gelagert sind, daß ihre gegenseitigen Abstände mit den Abmessungen der Teilchen selbst vergleichbar sind. Dabei tritt gegenüber den verdünnten<sup>1)</sup> Systemen die Komplikation auf, daß die wechselseitige Interferenz der von den einzelnen Teilchen ausgehenden Streuwellen nicht mehr vernachlässigt werden darf<sup>2)</sup>. Eine allgemeine Diskussion des Streuverhaltens erscheint hier wesentlich schwieriger, denn zu der Mannigfaltigkeit der Teilchenformen tritt die unübersehbare Zahl der Packungsmöglichkeiten. Trotzdem ist es möglich, allgemeine Aussagen über die resultierende Streuung zu machen, da diese in erster

<sup>1)</sup> *O. Kratky* und *G. Porod*, III. Mitteilung Acta Physica Austriaca II, **2**, 133 (1948), *G. Porod*, IV. Mitteilung Acta Physica Austriaca II, **3/4**, 255 (1949), im folgenden angeführt als I. c. III, I. c. IV.

Linie auf die Art der Packung zurückzuführen ist, während die Eigenstreuung der kolloiden Teilchen nur von sekundärem Einfluß ist. Diesbezügliche Rechnungen sind im Gange.

Fürs erste wollen wir uns damit begnügen, ein spezielles, stark idealisiertes Modell durchzurechnen, um daran die Unterschiede gegenüber dem Typus der Streukurven an verdünnten Systemen zu studieren. Wir betrachten im Anschluß an die o. g. Arbeit die orientierte Zellulosefaser. Wie aus neueren Untersuchungen<sup>3)</sup> über die Orientierung von Faserdiagrammen an gestreckten Hydratzellulosefäden hervorgeht, muß man darin die Existenz von blättchenförmigen Aggregaten, sogenannten Mizellen, annehmen. Die Dicke derselben wurde zu etwa 60 Å bestimmt, die Breite und Länge muß als groß dagegen angesehen werden. Durch Dehnen und Pressen der Faser können diese Mizellen ausgerichtet werden<sup>3)</sup>. Es ist zu erwarten, daß sie sich mit ihren Flächen annähernd parallel anordnen und so eine Art von verwackelten Gitterlinien bilden. Bei der Untersuchung der Kleinwinkelstreuung einer so orientierten Faser ergab sich eine sehr steil abfallende Kurve<sup>4)</sup>, die mit der normalen Streuung an verdünnten Systemen nicht erklärt werden kann. Offenbar ist das abweichende Verhalten den intermizellaren Interferenzen zuzuschreiben. Von *Hosemann*<sup>5)</sup> stammt ein Versuch, die Streuung unter Zugrundelegung einer passenden Verteilungsfunktion auf eine Überlagerung der Streukurven vieler verschieden dimensionierter Einzmizellen zurückzuführen. Doch führt dieses Verfahren auf eine sehr unwahrscheinliche Verteilung der Mizellen, abgesehen davon, daß eine Vernachlässigung der gegenseitigen Lagerung in diesem Fall prinzipiell nicht zulässig ist. Im ersten Abschnitt wird gezeigt werden, daß die Variation der Mizellenform und -größe keine wesentlichen Unterschiede der Streukurve ergibt, wenn man eine rein statistische Verteilung annimmt.

<sup>2)</sup> O. Kratky, A. Sekora und R. Treer, Z. Elektrochem. **48**, 587 (1942). — Siehe auch Diskussionsbemerkung von O. Kratky zu R. Hosemann, Z. Elektrochem. **46**, 535 (1940).

<sup>3)</sup> Erstmals bewiesen durch röntgenspektrographische Beobachtungen von A. Burgeni und O. Kratky, Z. physik. Chem. Abt. B **4**, 401 (1929). — Die Theorie der Deformationsvorgänge wurde streng ausgebaut von B. Baule, O. Kratky und R. Treer, Z. physik. Chem. (B) **50**, 255 (1941); B. Baule und O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **52**, 142 (1942). Siehe ferner O. Kratky und H. Mark, Z. physik. Chem. (B) **36**, 129 (1937). — Das hier behandelte Zellulosemodell wurde vorgeschlagen von O. Kratky, Naturwiss. **30**, 542 (1942). — Erstmals wurde die „Ordnung in kleinsten Bereichen“ auch für die nichtorientierte Zellulosefaser aus dem Verhältnis von Stäbchen- und Eigendoppelbrechung erschlossen. O. Kratky, Kolloid-Z. **68**, H. 3 (1934).

<sup>4)</sup> O. Kratky, Naturwiss. **26**, 94 (1938).

<sup>5)</sup> R. Hosemann, Z. Physik **113**, 751 (1939); **114**, 133 (1939); Z. Elektrochem. **46**, 535 (1940).

Für die weiteren Rechnungen benützen wir folgendes Modell: Die Mizellen, durch flache Parallelpipede dargestellt, sind in wechselnden Abständen in einer Gitterlinie angeordnet. Die lange Kante hat die Richtung der Faserachse, steht also nach der üblichen Anordnung senkrecht. Die Durchstrahlung erfolgt normal zur Gitterlinie, also parallel zur Breitseite. Die Zwischenräume sind mit einem Quellungsmittel erfüllt, dessen Elektronendichte sich stark von der der Zellulose unterscheiden muß. Nach einem Reziprozitätssatz der Optik kann man die Streuung der Mizellen durch die Streuung der Zwischenräume ersetzen. Der Vorteil liegt darin, daß bei schwach gequollenen Fäden der Formfaktor der Schichtdicke vernachlässigt werden kann. Besonders wichtig ist der Ansatz für die Anordnung der Mizellen, bzw. Zwischenschichten. Solche quasikristalline Strukturen sind schon vielfach behandelt worden, so von *Debye, Mencke, Zernicke, Prins u. a.* Wir wollen hier einem Gedankengang von *O. Kratky*<sup>6)</sup> folgen, der die Abstandsverteilung in Flüssigkeiten zugrunde legt. Danach zeigt der Abstand zwischen zwei benachbarten Schichten eine Schwankung um einen Mittelwert  $d_0$ , die durch eine *Gaußsche Glockenkurve* dargestellt werden kann. Dann folgt aus den Gesetzen der Statistik, daß der Abstand zwischen zwei entfernten Schichten, z. B. der ersten und dritten, ebenfalls nach dem *Gaußschen Gesetz* um den Mittelwert  $2d_0$  schwankt, wobei aber die mittlere Schwankung jetzt  $\sqrt{2}$ mal so groß ist wie im ersten Fall. Liegen allgemein zwischen zwei Schichten  $n$  Mizellen, so ist der mittlere Abstand  $nd_0$ , die mittlere Schwankung  $\sqrt{n}d_0$  der ursprünglichen. Dadurch wird bewirkt, daß nur in der Umgebung einer Schicht eine kristallähnliche Anordnung vorliegt, während entferntere Schichten fast keine Phasenbeziehung mehr zeigen.

Der Wert eines solchen Modells hängt natürlich davon ab, wieweit man daraus auf die tatsächlichen Verhältnisse zurückschließen kann. Es wird daher unsere Aufgabe sein, zu zeigen, daß alle willkürlichen Annahmen, wie Länge und Breite der Mizellen, Schwankungsgrad und Anzahl der Schichten, auf die Form der Streukurve nur sekundären Einfluß haben.

## II. Die Einzelmizelle.

Wir betrachten ein rechtwinkeliges Parallelpiped (das je nach Bedarf die Mizelle oder die Zwischenschicht repräsentieren soll) mit der Dicke  $D$ , der Breite  $B$  und der Länge  $L$ . Im Mittelpunkt liege ein Koordinatensystem  $x, y, z$  parallel zu den Kanten. Wenn ein Röntgenstrahl  $\vartheta$  unter dem Winkel  $2\vartheta$  nach

<sup>6)</sup> *O. Kratky*, Mh. Chem. **76**, 311 (1946); Physik. Z. **34**, 482 (1933).

falls abgebeugt wird (Strahlensymmetrie  $\mathbf{n}$  mit Richtungskosinus  $\alpha, \beta, \gamma$ ), so gilt für die resultierende Amplitude:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} &= \int_{-L/2}^{L/2} \int_{-B/2}^{B/2} \int_{-D/2}^{D/2} e^{is(\alpha x + \beta y + \gamma z)} dx dy dz = \\ &= \int_{-D/2}^{D/2} e^{is\alpha x} dx \int_{-B/2}^{B/2} e^{is\beta y} dy \int_{-L/2}^{L/2} e^{is\gamma z} dz \\ s &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \vartheta. \end{aligned} \quad (1)$$

Die Integration ergibt sofort:

$$\mathfrak{A} = 8 \frac{\sin s\alpha D/2}{s\alpha} \frac{\sin s\beta B/2}{s\beta} \frac{\sin s\gamma L/2}{s\gamma} = V F_D F_B F_L, \quad (2)$$

worin  $V$  das Volumen ( $= DBL$ ) und  $F_D, F_B, F_L$  die Formfaktoren der Kanten bedeuten.

$$F_D = \frac{\sin s\alpha D/2}{s\alpha D/2}; F_B = \frac{\sin s\beta B/2}{s\beta B/2}; F_L = \frac{\sin s\gamma L/2}{s\gamma L/2}. \quad (3)$$

In unserem Fall betrachten wir nur die Streuung in der Horizontalebene, können also  $\gamma \sim 0$  setzen. Infolge der kleinen Abbeugungswinkel wird auch  $\beta \sim 0$  und  $\alpha \sim 1$ , d. h. wir rechnen nur mit dem Dickenfaktor  $F_D$ . Die Intensitätskurve ist dann gegeben durch  $F_D^2$ . Wir wollen nun sehen, wie diese sich verändert, wenn wir Mizellen schwankender Dicke annehmen. Wir nehmen wieder Gaußsche Verteilung (charakterisiert durch das mittlere Abweichungsquadrat  $\Delta^2$ , bzw. die relative Streuung  $\delta^2 = \Delta^2/D_0^2$ ) um eine mittlere Dicke  $D_0$  an. Die resultierende Streuung ist dann in der Form anzusetzen:

$$\overline{D^2 F_D^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2(sD/2)}{(s/2)^2} \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{(D-D_0)^2}{2\Delta^2}} d(D-D_0)$$

wobei die Grenzen ohne merklichen Fehler als unendlich angenommen werden können. Eine kurze Zwischenrechnung (Anh. 1) liefert dann das Resultat:

$$\frac{1}{D_0^2} \overline{D^2 F_D^2} = \frac{2}{\omega^2} [1 - e^{-\omega^2 \delta^2/2} \cos \omega]; \quad \omega = sD_0, \quad (4)$$

bzw. nach Normierung:

$$\overline{F_D^2} = \frac{1}{1+\delta^2} \cdot \frac{2}{\omega^2} [1 - e^{-\omega^2 \delta^2/2} \cos \omega]. \quad (5)$$

Die Dickenschwankung nach einer *Gaußschen Glockenkurve* führt, wie Abb. 1 zeigt, zu keiner wesentlichen Änderung der Streukurve. In Wirklichkeit ist der Unterschied noch geringer, als es nach dem Diagramm scheint, denn die Abszisse ist willkürlich angenommen. Wir müßten die Kurven eigent-

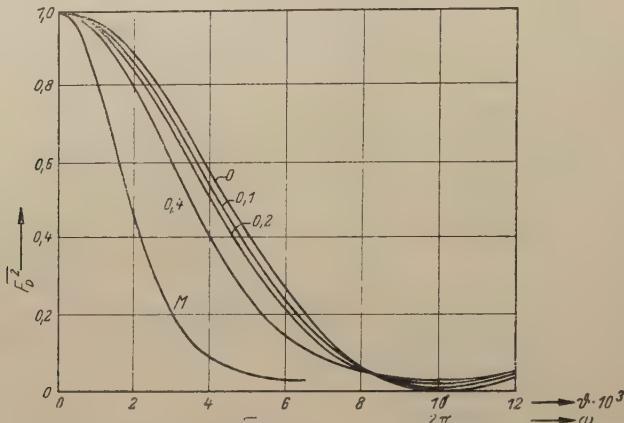


Abb. 1. Quadrat des Dickenfaktors bei *Gaußscher* und *Maxwellscher* Verteilung der Dicken.

$$D_0 = 50\lambda; \delta = 0; 0.1; 0.2; 0.4$$

lich durch Abszissentransformation in einem passenden Punkt (z. B. dem Halbwertspunkt) (l. c. III. IV) zur Deckung bringen, um den Formunterschied richtig vergleichen zu können. Die Verschiebung der Kurven mit steigender Schwankung  $\delta$  zu kleineren Winkeln beruht darauf, daß dickere Mizellen stärker streuen als dünne, die wirksame mittlere Dicke also größer ist als  $D_0$ . Noch stärker tritt dies hervor, wenn wir eine *Maxwellsche Verteilung* zugrunde legen. Wir erhalten so (Anh. 2)

$$\overline{F_D^2} = \frac{4}{3\omega^2} [1 - (1 - \omega^2/2) e^{-\omega^2/4}]. \quad (6)$$

Für unsere späteren Rechnungen brauchen wir noch die mittlere Amplitude  $\overline{F_D}$  (Anh. 3):

$$\overline{F_D} = \frac{\sin \omega/2}{\omega/2} e^{-\omega^2 \delta^2/8} = F_{D_0} e^{-\omega^2 \delta^2/8}. \quad (7)$$

Bei senkrecht stehenden Mizellen kann der Längenfaktor gleich 1 gesetzt werden, wie wir gesehen haben. Dies ändert sich, sobald wir Abweichungen von der Normallage zulassen u. zw. infolge der großen Länge ( $\gtrsim 1000$  Å) in nicht zu vernachlässigender Weise. Denn in (1) geht die Projektion der

Länge auf die Strahlensymmetrale ein, die auch bei kleinen Winkeln beträchtliche Werte annehmen kann. Eine ernste Abschätzung erhalten wir durch den Ansatz:

$$H' = \overline{F_L^2} \doteq \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\sin s L \varepsilon/2}{s L \varepsilon/2} \right)^2 d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \frac{\pi}{s L/2} = \frac{2}{s L}. \quad (8)$$

Der Faktor  $H'$  ist also  $s$  und damit  $\vartheta$  umgekehrt proportional. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der an anderer Stelle (l. c. IV) gewonnenen Formel für unendlich lange Stäbchen. Auch dort entsprach der Länge ein Faktor  $1/s$ . Da wir es hier mit einer endlichen Länge zu tun haben, kann die Ableitung (8) nur für große Werte von  $s$ , d. h.  $\vartheta$  gelten. Eine genauere Berechnung (Anh. 4) ergibt für den Höhenfaktor

$$H = \frac{I_1(sL)}{sL}; \quad I_1(sL) = \int_0^{sL} \Lambda_1(x) dx \rightarrow 2. \quad (9)$$

$H$  ist identisch mit der Zusatzfunktion  $\varphi_\infty$  der Lamelle (l. c. IV). In Abb. 2 sind  $H$  und  $H'$  dargestellt. Der Abszissenmaßstab im Winkelmaß gilt für  $L = 1000 \lambda$ . Zum Vergleich ist noch der

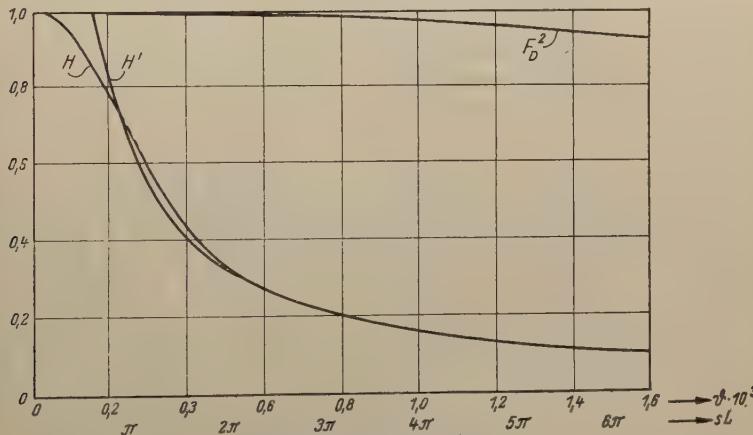


Abb. 2. Höhenfaktor für  $L = 1000 \lambda$ .  
Zum Vergleich Dickenfaktor für  $D_0 = 50 \lambda$ .

Dickenfaktor  $F_D^2$  ( $D = 50 \lambda$ ) aufgetragen. An dieser Stelle muß noch eine technische Bemerkung eingefügt werden: Aus Intensitätsgründen werden Kleinwinkelaufnahmen meist mit strichförmig ausgeblendetem Primärstrahl gemacht. Dadurch entsteht auf dem Film eine Überlagerung von Streubildern. In unserem Falle (Spalt parallel zur Faserachse) erhalten wir dieselbe Ver-

schmierung wie durch die Schwankung der Höhenlage (abgesehen von der unmittelbaren Nähe des Primärstrahls). Wir müssen also auch aus diesem Grunde den Faktor  $H$  einführen.

### III. Das Mizellenpaket.

Es liege ein System von  $n$  Mizellen und Zwischenschichten vor, wie eingangs beschrieben. Die Durchstrahlung sei senkrecht zur Gitterlinie, so daß diese praktisch mit der Strahlensymmetrale zusammenfällt. Die Entstehung der Kleinwinkelstreuung läßt sich dann wie folgt beschreiben. Von jeder Schicht gehen Streuwellen aus, deren Amplitude bei bestimmtem Ablenkungswinkel von der Form, deren Phase von der Lage der Schicht abhängt. Wir können dies für die  $\kappa$ -te Schicht in der Form schreiben:

$$\mathfrak{A}_\kappa = A_\kappa e^{i\varphi_\kappa}. \quad (10)$$

Die resultierende Amplitude erscheint dann als Summe:

$$\mathfrak{A} = \sum_1^n \mathfrak{A}_\kappa \text{ und die Intensität als}$$

$$\begin{aligned} \mathfrak{A} \mathfrak{A}^* &= \sum_{\delta} \sum_{\kappa} \mathfrak{A}_\delta \mathfrak{A}_\kappa = \sum_1^n A_\kappa^2 + 2 \sum_1^{n-1} A_\kappa A_{\kappa+1} \cos \varphi_1 + \\ &+ 2 \sum_1^{n-2} A_\kappa A_{\kappa+2} \cos \varphi_2 \dots + 2 A_1 A_n \cos \varphi_{n-1}, \end{aligned} \quad (11)$$

worin zur Abkürzung für  $\varphi_{\kappa+e} - \varphi_\kappa$  einfach  $\varphi_e$  gesetzt ist. In der Faser liegen nun sehr viele solcher Systeme vor, so daß über (11) noch der Mittelwert gebildet werden muß. Diese Aufgabe ist praktisch nur lösbar, wenn man annimmt, daß zwischen Schichtdicke und Phasendifferenz keine Beziehung besteht. Diese Annahme wird nur bei dünnen Schichten den Tatsachen entsprechen. Es ist aber zu erwarten, daß der gemachte Fehler gering ist, zumal wir den Dickenfaktor ohnehin vernachlässigen werden. Der Höhenfaktor  $H$  wird dadurch nicht berührt. Unter der oben genannten Voraussetzung gelangen wir zur Formel:

$$\begin{aligned} \overline{\mathfrak{A} \mathfrak{A}^*} &= n \overline{A^2} + 2 \overline{A^2} [(n-1) \overline{\cos \varphi_1} + \\ &+ (n-2) \overline{\cos \varphi_2} \dots \overline{\cos \varphi_{n-1}}], \end{aligned} \quad (12)$$

worin die Mittelwertbildung durch Überstreichen angedeutet ist. Als erstes sehen wir von den Faktoren  $\overline{A^2}$  und  $\overline{A^2}$  ab, was bei dünnen Schichten erlaubt ist, und betrachten nur die Funktion  $\Phi$ :

$$\Phi = 1 + \frac{2}{n} [(n-1) \overline{\cos \varphi_1} + (n-2) \overline{\cos \varphi_2} \dots + \overline{\cos \varphi_{n-1}}]. \quad (13)$$

Hiebei wurde durch  $n$  dividiert, weil bei gleichem Gehalt der Faser an Mizellen die Anzahl der Pakete der Anzahl der Mizellen im Paket umgekehrt proportional ist.

Zur Berechnung der Mittelwerte in (13) müssen wir zunächst eine Abstandsstatistik aufstellen. In unserem Modell haben zwei benachbarte Schichten einen mittleren Abstand  $x_1 = d_0$  und eine mittlere quadratische Schwankung  $(x_1 - d_0)^2 = \Delta^2$ , so daß für den ersten Abstand gilt:

$$\Psi_1(x_1) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{(x_1-d_0)^2}{2\Delta^2}}. \quad (14)$$

Für den  $\kappa$ -ten Abstand lautet dann die Abstandsfunktion:

$$\Psi_\kappa(x_\kappa) = \frac{1}{\sqrt{2\kappa\pi}\Delta} e^{-\frac{(x_\kappa-\kappa d_0)^2}{2\kappa\Delta^2}}. \quad (15)$$

Dem Abstand  $x_\kappa$  entspricht eine Phase  $\varphi_\kappa$ :

$$\begin{aligned} \varphi_\kappa &= s x_\kappa = \frac{4\pi}{\lambda} x_\kappa \sin \vartheta = \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta x_\kappa \\ \overline{\cos \varphi_\kappa} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\kappa\pi}\Delta} e^{-\frac{(x-\kappa d_0)^2}{2\kappa\Delta^2}} \cos s x \cdot dx = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\kappa\pi}\Delta} e^{-\frac{y^2}{2\kappa\Delta^2}} \cos s(\kappa d_0 + y) \cdot dy \\ &= e^{-s^2 \Delta^2 \kappa / 2} \cos s \kappa d_0 \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \overline{\cos \varphi_\kappa} &= e^{-s^2 \Delta^2 \kappa / 2} \cos s \kappa \mu = k^\kappa \cos \kappa \mu; \mu = s d_0; \\ \partial &= \Delta / d_0; k = e^{-\mu^2 \partial^2 / 2}. \end{aligned} \quad (17)$$

(17) in (13) eingesetzt ergibt (Anh. 5):

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{1-k^2}{1-2k \cos \mu + k^2} + \frac{1}{n(1-2k \cos \mu + k^2)^2} [(-\cos \mu + \\ &+ 2k - k^2 \cos \mu) + k^n (\cos(n+1)\mu - 2k \cos \mu + k^2 \cos(n-1)\mu)]. \end{aligned} \quad (18)$$

Die Streufunktion  $\Phi$  zerfällt in zwei Teile  $\Phi_1$  und  $\frac{1}{n} \Phi_2$ . Der erste von der Anzahl  $n$  unabhängige Teil entspricht der Streuung einer unendlichen Punktreihe. Der Verlauf ist aus Abb. 3

ersichtlich. Obwohl beim direkten Durchgang ( $\vartheta = 0$ ) alle Phasendifferenzen verschwinden, die Intensität also unendlich werden muß, hat  $\Phi_1$  für  $\mu \rightarrow 0$  einen endlichen kleinen Grenzwert  $\Phi_1(0) = \delta^2$ . Der Grund liegt darin, daß auch bei noch so kleinen Abbeugungswinkeln alle Phasen mit positiven und negativen Vorzeichen vorkommen müssen. Nur die Störung des Gitters verhindert, daß sie sich gegenseitig ganz aufheben.  $\Phi_1$  zeigt periodisch abklingende Maxima bei Vielfachen des Braggschen Winkels. In Abb. 3 ist nur das erste Maximum

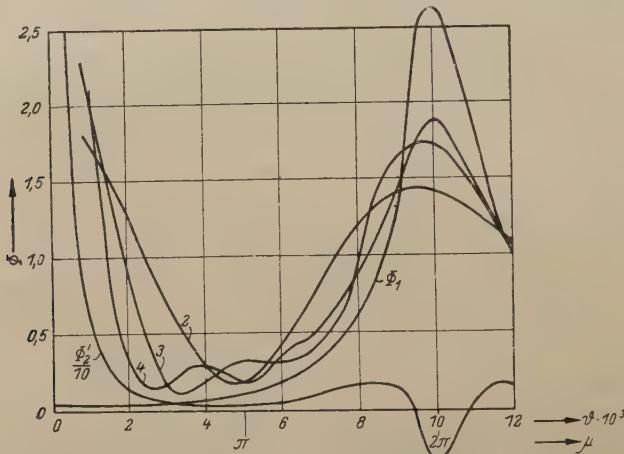


Abb. 3. Streukurven (ohne Formfaktoren) von Mizellenpaketen aus 2, 3, 4,  $n$  Mizellen,  
 $d_0 = 50\lambda$ ;  $\delta = 0,2$ .

eingezeichnet, da die weiteren durch die Formfaktoren praktisch ausgelöscht werden. Für die Werte bei Vielfachen des Braggschen Winkels gilt:

$$\Phi_{1\text{Bragg}} = \frac{1+K^m}{1-K^m}; K = e^{-2\pi^2\delta^2}; m = 1, 2, 3, \dots \quad (19)$$

Komplizierter ist die Funktion  $\Phi_2$ , die offenbar den Einfluß der Begrenztheit des Mizellenpakets zum Ausdruck bringt. Wir können sie nach einfacher Umformung schreiben:

$$\Phi_2 = \frac{2k}{(1-2k\cos\mu+k^2)^2} [(-\cos\mu + 2k - k^n \cos n\mu) (1-k^n \cos n\mu) - k^n (1-k^2) \sin\mu \cdot \sin n\mu]. \quad (20)$$

In dieser Form ist die Formel zu unhandlich. Sie läßt sich aber wesentlich vereinfachen. Zunächst ist das zweite Glied  $k^n (1-k^2) \sin\mu \cdot \sin n\mu$  klein gegen das erste und kann mit

ausreichender Näherung vernachlässigt werden. Ferner können wir den Faktor

$$\begin{aligned}\mathfrak{F} &= \frac{-\cos \mu + 2k - k^2 \cos \mu}{1 - 2k \cos \mu + k^2} = \frac{1 - \cos \mu \cdot \cos \mu^2 \partial^2/2}{\cos \mu^2 \partial^2/2 - \cos \mu} \\ \mathfrak{F}(0) &= 1; \quad \mathfrak{F}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{2e^{-\pi^2 \partial^2/8}}{1 + e^{-\pi^2 \partial^2/4}}; \quad \mathfrak{F}(\pi) = 1; \\ \mathfrak{F}\left(\frac{3\pi}{2}\right) &= \frac{2e^{-9\pi^2 \partial^2/8}}{1 + e^{-9\pi^2 \partial^2/4}}; \quad \mathfrak{F}(2\pi) = -1\end{aligned}\quad (21)$$

herausheben, da er gerade bei den uns interessierenden kleinen Werten von  $\mu$  nahezu gleich 1 ist. Erst beim Braggschen Winkel sinkt  $\mathfrak{F}$  auf -1 ab. Wir haben nun in erster Näherung

$$\Phi_2 \doteq \mathfrak{F} \frac{2k(1 - k^n \cos n\mu)}{1 - 2k \cos \mu + k^2} = \mathfrak{F} \frac{1 - k^n \cos n\mu}{\cos \mu^2 \partial^2/2 - \cos \mu}, \quad (22)$$

was für  $\mu < 1$  übergeht in

$$\Phi_2 \doteq \frac{2}{\mu_2} (1 - k^n \cos n\mu). \quad (23)$$

Ein Vergleich mit (5) erhellt die Bedeutung von  $\Phi_2$ . Es ist gleich der Kleinwinkelstreuung des gesamten Pakets, aufgefaßt als Riesenmizelle der mittleren Dicke  $nd_0$  und der mittleren Schwankung  $\Delta/\sqrt{n}$ . Nur daß durch den Faktor  $n^2$ , durch den (23) sich von der entsprechenden Form von (5) unterscheidet, noch Teile der Streukurve sichtbar werden, die sonst schon praktisch vollkommen abgeklungen sind. (In Abb. 1 scheinen die weiteren Wellen gar nicht mehr auf.)  $\Phi_2$  hat also einen gedämpft periodischen Verlauf. Man muß aber bedenken, daß  $\cos n\mu$  eine sehr kurze Periode hat; in dem Intervall des Braggschen Winkels liegen  $n$  Wellenberge und -täler. Praktisch kann eine so schnell periodische Kurve nicht realisiert werden. Denn bei einer Aufnahme mit einem Primärstrahl endlicher Dicke überlagern sich Streukurven mit gegenseitiger Abszissenverschiebung. Zu demselben Effekt führen Verschiedenheiten im Aufbau und in der Lage der Mizellenpakete. Dies hat zwar nur geringen Einfluß auf die Form von monotonen Kurven, kurzperiodische Modulationen werden aber fast restlos zum Verschwinden gebracht. Wir sind daher berechtigt, eine neue Funktion  $\Phi'_2$  einzuführen, die den glatten Durchschnitt von  $\Phi_2$  darstellt und lautet:

$$\Phi'_2 = \mathfrak{F} \frac{2k}{1 - 2k \cos \mu + k^2} = \mathfrak{F} \frac{1}{\cos \mu^2 \partial^2/2 - \cos \mu}. \quad (24)$$

Das Interessante an dieser Funktion  $\Phi_2'$  ist, daß sie von  $n$  nicht mehr abhängt. Man kann sich das so vorstellen, daß z. B. ein doppelt so großes Paket wohl doppelt so viel merkbare Wellen liefert, aber von der halben Wellenlänge, so daß der Streubereich gleich bleibt. Abb. 3 zeigt  $\Phi_1$  und  $\Phi_2'$ . Zum Vergleich sind noch die Streukurven für Pakete aus 2, 3, 4 streuenden Schichten aufgezeichnet (berechnet nach (13) und (17)). Wie aus der Figur ersichtlich, ist der typische Verlauf schon bei den kleinsten Paketen vorhanden. Wir können deutlich zwei Teile unterscheiden: erstens einen sehr steilen Abfall bei sehr kleinen Winkeln, zweitens einen periodisch abklingenden Verlauf, der einem Flüssigkeitsdiagramm entspricht. In der Abb. 3 ist nur das erste Maximum zu sehen, da alles weitere durch die Formfaktoren praktisch ausgelöscht wird. Um die Streukurven für sehr große Pakete zu erhalten, müssen wir  $\Phi_1$  und  $\Phi_2'$  entsprechend zusammensetzen. Das Ergebnis zeigt Abb. 4 für  $n = 10, 20, 30, 40$  und  $\delta = 0,4$ . Zur besseren Über-

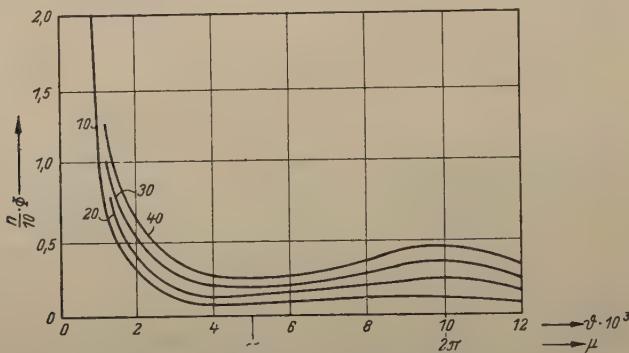


Abb. 4. Streukurven (ohne Formfaktoren) von Mizellen-paketen aus 10, 20, 30, 40 Mizellen,  
 $d_0 = 50\lambda$ ;  $\delta = 0,4$ .

sicht sind die Kurven der Reihe nach 1-, 2-, 3-, 4fach überhöht gezeichnet. Um die wirkliche Streukurve zu erhalten, muß noch mit  $H \sim \frac{2}{sL}$  und  $F_0^2 \sim 1$  multipliziert werden. Der Höhenfaktor bringt das Maximum zum Verschwinden. Tatsächlich wurden auch bei der Zellulose immer nur monoton fallende Kurven gefunden.

Es bleibt nun noch der Fall zu betrachten, daß auch die Schichtdicken im Paket eine Schwankung zeigen. Wir greifen zu diesem Zweck wieder auf (12) zurück. Das Neue ist jetzt nur, daß der Dickenfaktor sich nicht mehr herausheben läßt, da zwischen  $\bar{A}^2$  und  $A^2$  Unterschieden werden muß. Um die

oben erhaltenen Formeln weiterverwenden zu können, führen wir eine Funktion  $\Phi_3 = \bar{A}^2 - A^2$  ein. Dann folgt sofort

$$\tilde{\Phi} = H \left[ \bar{A}^2 \left( \Phi_1 + \frac{1}{n} \Phi_2 \right) + \Phi_3 \right]. \quad (25)$$

Nun hat es sich gezeigt, daß die Schwankung der Schichtdicke auf die Streuung der Einzelmizelle nur von geringem Einfluß ist (s. Abb. 1). Der Unterschied zwischen  $\bar{A}^2$  und  $A^2$  ist naturgemäß noch geringer, weshalb wir  $\Phi_3$  in erster Näherung vernachlässigen können. Diesem Grad der Ungenauigkeit entsprechend verwenden wir für  $H$  die Näherung  $H' = \frac{2}{sL}$  (7). Die vollständige Formel für die Streuung eines Mizellenpakets lautet dann:

$$\begin{aligned} \tilde{\Phi} &= \frac{8}{s^3 L D_0^2} \frac{\sin^2 s D_{0/2} \cdot e^{-s^2 D_0^2 \delta^2/4}}{1 - 2k \cos \mu + k^2} \left[ 1 - k^2 + \frac{1}{n} 2k \mathfrak{F} \right] \\ s &= \frac{4\pi}{\lambda} \vartheta; \quad \mu = s d_0; \quad k = e^{-\mu^2 \delta^2/2}; \quad \mathfrak{F} = \frac{2k - (1+k^2) \cos \mu}{1 - 2k \cos \mu + k^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

Die Schichtdicke kann höchstens gleich dem halben mittleren Abstand sein, denn nach dem Reziprozitätsgesetz können wir je nach Umständen die Mizellen oder die Quellungzwischen-schichten als die streuenden Bestandteile des Mizellenpakets auffassen. Der Fall, daß beide etwa gleich dick sind, stellt das Optimum der Kleinwinkelstreuung dar. Der Dickenfaktor sinkt dann bis zum ersten Maximum auf etwa  $1/2$  bis  $1/3$ , muß also jedenfalls berücksichtigt werden. Bei schwächeren Quellungsgraden ist sein Einfluß viel geringer. Die Kurven in Abb. 4 erfahren also — abgesehen vom Höhenfaktor — noch eine Schwächung, die vom Quellungsgrad abhängt. So wird es verständlich, daß das Maximum beim Braggschen Winkel bei den Kleinwinkelaufnahmen nie in Erscheinung tritt.

Nun bleibt noch die Frage zu behandeln, wie sich eine Verdrehung der Gitterlinie auswirkt. An den Rechnungen zur Ableitung von  $\Phi$  ändert sich nichts; es ist nur an Stelle von  $d_0$  die Projektion des Abstandes auf die Strahlensymmetrale (d. h. Grundstellung der Gitterlinie) einzusetzen. Im Diagramm wirkt sich das in Form einer Abszissendehnung aus. Eine Gitterlinie z. B., die um  $60^\circ$  gegen die Grundstellung verdreht ist, streut zu den doppelt so großen Winkeln. Der Dickenfaktor verändert sich in analoger Weise, macht also die Abszissentransformation mit. Dagegen tritt der Breitenfaktor mit zunehmendem Drehwinkel immer mehr in Erscheinung und bewirkt eine weitgehende Auslöschung des rechten Kurventeiles. Man könnte den Sachverhalt so ausdrücken, daß die quasikristalline Streuung nur bei annähernder Reflexion an den Schichtebenen

möglich ist. Wir können daher für den zweiten Teil der Streukurve ( $\Phi_1$  entsprechend) einen ähnlichen, etwas verschmierten Verlauf erwarten, während der erste Teil ( $\Phi_2$  entsprechend) in der nichtorientierten Faser wesentlich stärker verändert, u. zw. flacher, sein muß. Für eine Diskussion der Kleinwinkelstreuung müssen wir uns daher auf das ideal orientierte Modell beschränken.

#### IV. Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse der vorstehenden Rechnungen beziehen sich zwar auf ein ganz spezielles Modell, lassen aber eine sehr allgemeine Deutung zu. Denn alle willkürlichen Annahmen über Form und Anzahl der Mizellen, bzw. Zwischenschichten ändern das Resultat nur unwesentlich. In Abb. 3 können wir deutlich zwei verschiedene Teile der Streukurve unterscheiden. Erstens eine Art Flüssigkeitsstreuung mit fast verschwindender Intensität in der Nähe des Primärstrahls und einem verschwommenen Maximum in der Gegend des Braggschen Winkels des mittleren Schichtabstandes (etwas nach links verschoben). Dieser Verlauf war von vornherein zu erwarten und entspricht vollkommen einer Flüssigkeitsstreuung, nur daß der Effekt infolge der großen Abstände als Kleinwinkelstreuung auftritt. Daneben haben wir noch eine typische Kleinwinkelstreuung, die auf die Begrenztheit des Pakets zurückzuführen ist. Obwohl das betrachtete Paket eine Zusammenfassung von Teilchen in nur einer Dimension darstellt, lassen unsere bisherigen Erfahrungen mit Streukurven es als sehr wahrscheinlich erscheinen, daß bei zwei- und dreidimensionalen Packungen die Verhältnisse im Prinzip genau so liegen. Wir werden so zu einer allgemeinen Einteilung der kolloiden Systeme hinsichtlich ihres Streuverhaltens geführt in

- verdünnte Systeme: geben *Gaußähnliche* Intensitätsverteilung um den Primärstrahl (vgl. Abb. 1);
- gleichmäßig dichtgepackte Systeme: geben flüssigkeitsähnliche Intensitätsverteilung (vgl. Abb. 3  $\Phi_1$ );
- paketartig dichtgepackte Systeme: geben sehr starke und steil abfallende Kleinwinkelstreuung neben mehr oder weniger sichtbarer Kleinwinkelstreuung nach b) (vgl. Abb. 3  $\Phi_2'$ , Abb. 4).

Typ b) und c) unterscheiden sich durch die Art der Anordnung, nicht aber durch die Form der Teilchen<sup>7)</sup>. Doch spielt

<sup>7)</sup> In einer zusammenfassenden Mitteilung über Kleinwinkelstreuung von W. Nowacki, Schweizer Chemiker-Zeitung — Technik — Industrie 14/15 (1946) ist eine ähnliche Einteilung von D. P. Riley ohne nähere Begründung zitiert: a) Gastyp; b) Flüssigkeitstyp von kugeligen Teilchen; c) Flüssigkeitstyp von stäbchenförmigen Teilchen. Die Erklärung dürfte durch obige Bemerkung gegeben sein.

diese insofern eine Rolle, als eben Typ c) in der Natur nur bei sperrigen Teilchen, also Stäbchen und Plättchen, verwirklicht sein dürfte. Bei globularen Teilchen ist wohl nur eine gleichmäßige Verteilung zu erwarten. Zu c) könnte man einwenden, daß ja die Pakete an sich auch ein verdünntes oder dichtgepacktes System bilden können. Jedoch sind die Abstände so groß, daß der zu erwartende Effekt bei extrem kleinen Winkeln liegen muß, die experimentell nicht mehr zu fassen sind.

Bei der orientierten Zellulosefaser wurde, wie eingangs erwähnt<sup>2)</sup>, eine starke Kleinstwinkelstreuung gefunden, die qualitativ vollkommen unserer  $\Phi_2$ -Kurve entspricht. Ein exakter Vergleich ist nicht gut möglich, da das verwendete Präparat radialsymmetrisch orientiert war und durch die Aufnahmetechnik mit breitem Spalt die Streukurve zusätzlich verwischt wird.

Mit unserer Deutung stehen wir auf dem Standpunkt von O. Kratky und im Gegensatz zu R. Hosemann<sup>5)</sup>, der die Zellulose als verdünntes System behandelt hat. Die Grundannahme von Hosemann, daß die Abweichung der Streukurve vom Typ einer Gaußschen Glockenkurve ein hinreichendes Kriterium dafür ist, daß die intermizellaren Interferenzen vernachlässigt werden können, glauben wir durch die vorstehende Rechnung widerlegt zu haben. Denn die auffällige Form der Streukurve beruht ja gerade auf der paketartigen Lagerung der Mizellen. Im Gegensatz dazu zeigen verdünnte Systeme mit sehr verschiedenen großen Teilchen noch immer Gaußähnlichen Verlauf der Streuung (Abb. 1).

Bei der Zellulose wurde nur die Kleinstwinkelstreuung gefunden. Das Verschwinden der Kleinwinkelstreuung ( $\Phi_1$ ) beruht offenbar auf großer Abstandsschwankung und dem Einfluß des Faktors  $H$ . Der andere Teil (b) scheint bei verschiedenen Kohlen vorzuliegen, wo von mehreren Autoren<sup>8)</sup> ein verwaschener Interferenzring gefunden wurde. Der einzige bis jetzt bekannte Fall, wo Kleinst- und Kleinwinkelstreuung nebeneinander auftreten, wurde an Myosinfäden gefunden<sup>9)</sup> und auch durch das Vorliegen von Bündeln gedeutet.

Im Bereich der hochpolymeren Stoffe sind vielfach Strukturen mit lamellenförmigen Bausteinen gefunden worden. So beim Seidenfibriolin<sup>10)</sup>, Keratin<sup>11)</sup> und Kautschuk<sup>12)</sup> (auch nach Auffällung aus verdünnten Lösungen<sup>13)</sup>). Die Kleinwinkelmethode erscheint in-

<sup>8)</sup> D. P. Riley, Proceedings of a Conference on the Ultra-Fine Structure of Coals and Cokes, B.C.U.R.A., London (1943).

<sup>9)</sup> O. Kratky, A. Sekora, H. H. Weber, Naturwiss. **31**, H. 7/8 (1943).

<sup>10)</sup> O. Kratky, Z. physik. Chem. (B) **5**, 297 (1929); O. Kratky und S. Kurigama, Z. physik. Chem. (B) **11**, 363 (1931).

<sup>11)</sup> W. T. Astbury und S. Dickinson, Proc. Roy. Soc. (London) (B) **129**, 307 (1940).

<sup>12)</sup> H. Mark und G. v. Susich, Kolloid-Z. **46**, 11 (1928); K. H. Meyer, W. Lotmar und H. W. Pankow, Helv. chim. Acta **19**, 930 (1936).

<sup>13)</sup> O. Kratky und F. Schoszberger, Z. Elektrochem. **43**, 666 (1937).

sofern zur Erforschung solcher Strukturen besonders geeignet, als sie von der Feinstruktur (kristallin oder amorph) unabhängig ist.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Rahmen einer Dissertation durchgeführt. Herrn Professor Kratky bin ich für die Anregung dazu sowie für viele wertvolle Hinweise im Laufe häufiger Diskussionen zu größtem Dank verpflichtet.

### V. Anhang.

1. Dickenfaktor bei schwankender Dichte

zu (4), (5)

$$\begin{aligned} \overline{D^2 F_D^2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{\sin s D/2}{s/2} \right)^2 \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{(D-D_0)^2}{2\Delta^2}} d(D-D_0) + \\ &\quad \left( \frac{\sin s D/2}{s/2} \right)^2 = \frac{2}{s^2} (1 - \cos s D) = \frac{2}{s^2} (1 - \cos s D_0 \cdot \cos s(D-D_0) + \sin s D_0 \cdot \sin s(D-D_0)) \\ &\quad \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \cos s(D-D_0) e^{-\frac{(D-D_0)^2}{2\Delta^2}} d(D-D_0) = e^{-s^2\Delta^2/2} \\ &\quad \overline{D^2 F_D^2} = \frac{2}{s^2} (1 - e^{-\omega^2\partial^2/2} \cos \omega); \quad \omega = s D_0; \quad \partial = \Delta/D_0 \\ \frac{1}{D_0^2} \overline{D^2 F_D^2} &= \frac{2}{\omega^2} (1 - e^{-\omega^2\partial^2/2} \cos \omega) = (1 + \partial^2) - \frac{\omega^2}{12} (1 + 6\partial^2 + 3\partial^4) \dots \\ \overline{F_D^2} &= \frac{1}{1+\partial^2} \frac{2}{\omega^2} (1 - e^{-\omega^2\partial^2/2} \cos \omega) \quad \text{normiert} \end{aligned}$$

2. Dasselbe bei Maxwellscher Verteilung der Mizellendicken

zu (6)

$$\begin{aligned} \overline{D^2 F_D^2} &= \int_0^{\infty} \left( \frac{\sin s D/2}{s/2} \right)^2 \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{D^2}{D_0^3} e^{-D^2/D_0^2} dD = \\ &= \frac{2}{s^2} \int_0^{\infty} (1 - \cos \omega x) \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} dx; \quad x = D/D_0 \\ &\quad \int_0^{\infty} \frac{4}{\sqrt{\pi}} x^2 e^{-x^2} \cos \omega x dx = \left( 1 - \frac{\omega^2}{2} \right) e^{-\omega^2/4} \\ \frac{1}{D_0^2} \overline{D^2 F_D^2} &= \frac{2}{\omega^2} [1 - (1 - \omega^2/2) e^{-\omega^2/4}] = \frac{3}{2} - \frac{5}{16} \omega^2 \dots \\ \overline{F_D^2} &= \frac{4}{3\omega^2} [1 - (1 - \omega^2/2) e^{-\omega^2/4}] \quad \text{normiert} \end{aligned}$$

3. Mittlere Amplitude bei schwankender Dichte

zu (7)

$$\overline{D F_D} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin s D/2}{s/2} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} e^{-\frac{(D-D_0)^2}{2\Delta^2}} d(D-D_0)$$

$$\frac{\sin s D/2}{s/2} = \frac{2}{s} (s \sin \omega/2 \cos \omega y/2 + \cos \omega/2 \sin \omega y/2); \quad y = \frac{D - D_0}{D_0}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{y^2}{2\sigma^2}} dy = e^{-\omega^2 \sigma^2/8}$$

$$\overline{F_D} = \frac{\sin \omega/2}{\omega/2} e^{-\omega^2 \sigma^2/8} = F_{D0} \cdot e^{-\omega^2 \sigma^2/8}$$

## 4. Höhenfaktor

zu (9)

$$H = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \left( \frac{\sin(s L/2 \sin \varepsilon)}{s L/2 \sin \varepsilon} \right)^2 d\varepsilon = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} \left\{ 1 - \frac{2 u^2}{4!} \sin^2 \varepsilon + \frac{2 u^4}{6!} \sin^4 \varepsilon \dots \right\} d\varepsilon; \quad u = s L$$

$$= 1 - \frac{u^2}{4!} + \frac{u^4}{6!} \cdot \frac{3}{4} - \frac{u^6}{8!} \cdot \frac{3 \cdot 5}{4 \cdot 6} \dots$$

$$= \frac{1}{u} \left\{ u - \frac{1}{3} \frac{u^3}{4 \cdot 2} + \frac{1}{5} \frac{u^5}{(4 \cdot 6)(2 \cdot 4)} - \frac{1}{7} \frac{u^7}{(4 \cdot 6 \cdot 8)(2 \cdot 4 \cdot 6)} \dots \right\} =$$

$$= \frac{I_1(u)}{u}$$

$$I_1(u) = \int_0^u \Lambda(x) dx \rightarrow 2; \quad \Lambda_1(x) = \frac{2}{x} J_1(x) \quad \begin{array}{l} \text{Besselfunktion} \\ \text{erster Ordnung} \end{array}$$

(vgl. I. c. IV, Abschn. III<sub>4</sub>)

## 5. Streukurve der verwackelten Punktreihe

zu (18)

$$D = 1 + \frac{2}{n} \{(n-1)k \cos \mu + (n-2)k^2 \cos 2\mu + (n-3)k^3 \cos 3\mu \dots + k^{n-1} \cos(n-1)\mu\}$$

$$k \cos \mu = \Re Z; \quad Z = e^{-\mu^2 \sigma^2/2 + i\mu}; \quad k^m \cos m\mu = \Re Z^m$$

$$\Phi = 1 + 2 \Re \left\{ [Z + Z^2 + Z^3 \dots] - \frac{1}{n} (1 - Z^n) [Z + 2Z^2 + 3Z^3 \dots] \right\}$$

$$= 1 + 2 \Re \left\{ \frac{Z}{1-Z} - \frac{1}{n} Z \frac{1-Z^n}{(1-Z)^2} \right\} = \Phi_1 + \frac{1}{n} \Phi_2$$

$$\Phi_1 = 1 + \frac{Z}{1-Z} + \frac{Z^*}{1-Z^*} = \frac{1 - ZZ^*}{1 - Z - Z^* + ZZ^*} = \frac{1 - k^2}{1 - 2k \cos \mu + k^2}$$

$$\Phi_2 = \frac{Z - Z^{n+1}}{(1-Z)^2} + \frac{Z^* - Z^{*n+1}}{(1-Z^*)^2} =$$

$$\frac{Z + Z^* - 2ZZ^* + ZZ^*(Z + Z^*) - Z^{n+1} - Z^{*n+1} + ZZ^*(Z^n + Z^{*n}) - Z^2 Z^{*2} (Z^{n-1} + Z^{*n-1})}{(1 - Z - Z^* + ZZ^*)^2}$$

$$= \frac{2k}{(1 - 2k \cos \mu + k^2)^2} [(\cos \mu - 2k + k^2 \cos \mu) - kn (\cos(n+1)\mu - 2k \cos n\mu + k^2 \cos(n-1)\mu)]$$

# Über neue Methoden zur Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten im cm-Wellen-Bereich.

Von

E. Ledinegg und E. Fehrer.

Institut für Theoretische Physik der Universität Graz.

Mit 21 Abbildungen.

(Eingelangt am 20. April 1948.)

## Zusammenfassung.

Vorliegende Arbeit behandelt die theoretischen Grundlagen zur DK.-Bestimmung von plattenförmigen Proben im cm-Wellen-Gebiete mittels HR.-Resonatoren bei fester Frequenz des erregenden Senders.

Im ersten mathematischen Teil wird das allgemeine Problem der Integration der *Maxwellschen* Gleichungen für einen energetisch abgeschlossenen und verlustfreien, kreiszylindrischen Sektor, in welchem an beliebiger Stelle eine dielektrische Platte horizontal eingebracht ist (durch Berechnung des vollständigen Systems der Eigenfunktionen), gelöst.

Im folgenden werden die sich hierbei ergebenden Resultate an Hand von graphischen Lösungen diskutiert und durch Aufstellen entsprechender Näherungsformeln meßtechnisch verwertbar gemacht. Dazu dient auch ein Teil der berechneten Kurventafeln, welche zum unmittelbaren meßtechnischen Gebrauch eingerichtet sind.

## Verwendete Bezeichnungen:

$\epsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante in praktischen Einheiten.

$\mu_0$  = Permeabilität in praktischen Einheiten.

$\omega = 2\pi f$  = Kreisfrequenz.

$k = \sqrt{\epsilon_0 \mu_0}$   $\omega = 2\pi/\lambda$  = Kreiswellenzahl.

$E, H$  = Amplitude der elektrischen, bzw. magnetischen Feldstärke.

$j$  = Imaginäre Einheit.

$J_m$  =  $m$ -te Besselfunktion.

$y_{m,v} = v$ -te Nullstelle der  $m$ -ten Besselfunktion.

$y'_{m,v} = v$ -te Nullstelle der ersten Ableitung der  $m$ -ten Besselfunktion.

## 1. Einleitung.

Die Integration der *Maxwellschen* Gleichungen (M.G.) in einem dielektrischen Raum liefert auch immer eine Methode zur Bestimmung der elektrischen Materialkonstanten. Ist der betrachtete dielektrische Raum allseitig metallisch abgeschlossen (es wird hier wie üblich unendlich gute Leitfähigkeit der me-

tallischen Hülle angenommen, was man, wie Theorie und Praxis ergeben, unbedenklich tun darf), so erhält man ein Eigenwertproblem, d. h. die möglichen Feldzustände  $\{\mathfrak{E}, \mathfrak{H}\}$  sind in eindeutiger Weise bestimmten Frequenzen  $\omega_v$  (Eigenfrequenzen) des Hohlraumes (HR.), die ein unendliches diskretes Spektrum bilden, zugeordnet. Die  $\omega_v$  genügen einer Eigenwertgleichung

$$F(\alpha_1 \dots \alpha_n, \beta_1 \dots \beta_m, \varepsilon, \omega) = 0. \quad (1)$$

$\alpha_1, \dots, \alpha_n$  = Parameter zur Charakterisierung der geometrischen Gestalt des HR.,

$\beta_1, \dots, \beta_m$  = Parameter zur Charakterisierung der eingebrachten Probe,

welche man auch umgekehrt dazu benützen kann, bei bekannter Resonanzfrequenz des HR. die Dielektrizitätskonstante (DK.) zu berechnen.

In einer früheren Arbeit [1] wurde das Problem der Integration der M.G. für einen kreiszylindrischen HR. mit beliebiger (einmal stetig differenzierbarer) horizontaler Schichtung insoferner allgemein gelöst, als es gelang, die Integration auf jene einer gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung vom Sturm-Lioville'schen Typus zurückzuführen. Gl. (1) hat dann im allgemeinen Fall die Form einer unendlichen Determinante, welche nach dem Abschnittsverfahren lösbar ist. Als meßtechnisch interessierende Spezialisierung ergibt sich daraus z. B. die Eigenwertgleichung der dielektrischen Platte im kreiszylindrischen HR. zu

$$\begin{aligned} & \varepsilon \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \left(\frac{y_{o,v}}{R}\right)^2} \operatorname{tg} \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \left(\frac{y_{o,v}}{R}\right)^2} (l - h) = \\ & = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \left(\frac{y_{o,v}}{R}\right)^2} \operatorname{tg} \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \left(\frac{y_{o,v}}{R}\right)^2} h. \end{aligned} \quad (1a)$$

$\alpha_1 = \beta_1 = R$  = Zylindradius des HR. sowie der Probe,

$\alpha_2 = l$  = Länge des HR.,

$\beta_2 = h$  = Höhe der Probe.

Auf letzterer Eigenwertgleichung lassen sich, wie schon in [1] bemerkt wurde, zwei verschiedene Verfahren zur praktischen Bestimmung von  $\varepsilon$  gründen:

a) *Resonanzverfahren bei Festhalten von  $\{\alpha_1 \dots \alpha_n\}, \{\beta_1 \dots \beta_m\}$ .*

Es wird dabei die Resonanzfrequenz des HR. mit und ohne Probe gemessen und daraus  $\varepsilon$  mittels (1a) berechnet. Experimentelle Voraussetzung ist dabei die Verwendung eines Senders mit genügend großem und stetig veränderlichem Frequenzbereich.

b) *Resonanzverfahren bei Festhalten der Frequenz  $\omega$  des Meßsenders.*

Hier besitzt der HR. (statt einer festen Stirnfläche) einen Kolben, welcher die Zylinderlänge zu verändern gestattet. Nach Einführen der Probe wird die Zylinderlänge derart eingestellt, daß Resonanz des HR. mit der erregenden Frequenz  $\omega$  des Meßsenders eintritt. Die Längenänderung  $\Delta a_2 = \Delta l$  in bezug auf eine Normallänge des Zylinders wird gemessen und aus (1 a)  $\varepsilon$  berechnet.

Der Vorteil des unter b) geschilderten Verfahrens gegenüber der Methode a) und anderen Hohlraumsmeßverfahren [2] liegt vor allem in der Verwendung eines Senders, welcher keinen stetig ziehbaren Frequenzbereich zu besitzen braucht.

Da die übrigen Verfahren zur  $\varepsilon$ -Bestimmung (z. B. die „Abtast- und Resonanzmethode“ mittels Lecher-Leitung) den eigentlichen Hohlraummethoden unterlegen sind [3], wird b) in dem Wellenbereich, in welchem die praktische Ausführung des Kolbens mit der Forderung eines geringen Übergangswiderstandes zwischen Kolben und der Zylinderwand vereinbar ist, zur  $\varepsilon$ -Bestimmung besonders geeignet sein<sup>1)</sup>.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der meßtechnischen Verwertung von Gl. (1 a) unter Beachtung der beiden angeführten Resonanzverfahren.

Während in [1] Gl. (1 a) durch Spezialisierung einer allgemeinen  $\varepsilon$ -Verteilung in einem Kreiszylinder gewonnen wurde, wird hier von vornherein eine dielektrische Platte der Berechnung zugrunde gelegt, welche aber, um das mathematisch möglichst allgemeinste Problem dieser Art zu erfassen, nicht in einem Kreiszylinder, sondern in einem Kreiszylindersektor an beliebiger Stelle bodenparallel eingebracht ist. Für das derart formulierte Problem läßt sich in einfacher Weise das vollständige System elektromagnetischer Eigenschwingungen angeben.

## 2. Die Eigenwertgleichung und die Eigenschwingungen eines Zylindersektors.

Bekanntlich werden die *Maxwellschen* Gleichungen

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathfrak{H} &= j\omega \varepsilon \varepsilon_0 \mathfrak{E} \\ \text{rot } \mathfrak{E} &= -j\omega \mu \mu_0 \mathfrak{H} \end{aligned} \quad (2)$$

in zylindrischen Räumen am zweckmäßigsten durch Einführung der skalaren *Bromwich-Potentiale*  $U$ ,  $V$  integriert, wobei man  $Ue_z$  bzw.  $Ve_z$  als spezialisierten *Hertzschen*, bzw. *Fitzgeraldschen* Vektor ansehen kann [4]. Daraus ergibt sich eine Darstellung des elektromagnetischen Feldes in der Form

<sup>1)</sup> Über die diesbezüglichen experimentellen Untersuchungen, welche derzeit noch im Gange sind, wird an anderer Stelle berichtet.

$$\text{Elektrischer Typ} \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{H} = j \frac{k}{\epsilon \epsilon_0 \mu \mu_0} \operatorname{rot} (U \mathbf{e}_z) \\ (\mathbf{E}-\text{Typ}): \quad \mathbf{E} = \frac{k^2}{\epsilon \epsilon_0} U \mathbf{e}_z + \frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \operatorname{grad} \frac{\partial U}{\partial z} \end{array} \right. \quad (3a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathfrak{H} = -(k^2 V \mathbf{e}_z + \operatorname{grad} \frac{\partial V}{\partial z}) \\ (\mathbf{H}-\text{Typ}): \quad \mathbf{E} = j k \sqrt{\frac{\mu \mu_0}{\epsilon \epsilon_0}} \operatorname{rot} (V \mathbf{e}_z), \end{array} \right. \quad (3b)$$

$$\text{Magnetischer Typ} \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{H} = -(k^2 V \mathbf{e}_z + \operatorname{grad} \frac{\partial V}{\partial z}) \\ (\mathbf{H}-\text{Typ}): \quad \mathbf{E} = j k \sqrt{\frac{\mu \mu_0}{\epsilon \epsilon_0}} \operatorname{rot} (V \mathbf{e}_z), \end{array} \right. \quad (4a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \mathfrak{H} = -(k^2 V \mathbf{e}_z + \operatorname{grad} \frac{\partial V}{\partial z}) \\ (\mathbf{H}-\text{Typ}): \quad \mathbf{E} = j k \sqrt{\frac{\mu \mu_0}{\epsilon \epsilon_0}} \operatorname{rot} (V \mathbf{e}_z), \end{array} \right. \quad (4b)$$

wobei  $U, V$  der salaren Wellengleichung

$$\Delta \left\{ \begin{array}{l} U \\ V \end{array} \right. + k^2 \left\{ \begin{array}{l} U \\ V \end{array} \right. = 0 \quad (5)$$

zu genügen haben. Die Integration von (5) liefert dann in Verbindung mit (3a,b), (4a,b) mit der homogenen Randbedingung  $\mathbf{E}_t = 0$  (Verschwinden der Tangentialkomponente der elektrischen Feldstärke) die Eigenschwingungen des elektrischen und magnetischen Typus. Es kann bewiesen werden [4], daß damit die Gesamtheit der möglichen Eigenfunktion erfaßt ist.

Führt man (5) Zylinderordinaten ein ( $r, \varphi, z$ ), so erhält man in bekannter Weise als partikuläre Integrale von (5) die folgenden Ausdrücke:

$$U^{(s)} = C^{(s)} J_m(\beta_v^{(s)} r) \sin m \varphi \cos \gamma_s(z - \psi_s) \quad (6a)$$

$$V^{(s)} = \bar{C}^{(s)} J_m(\beta_v^{(s)} r) \cos m \varphi \sin \gamma_s(z - \psi_s). \quad (6b)$$

Im folgenden wird nun gezeigt, daß die Ausdrücke (6a), bzw. (6b) bei geeigneter Wahl von  $\{\beta_v, m, \gamma\}$  bereits Eigen-

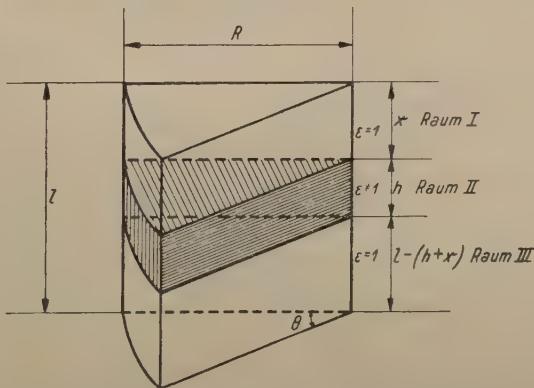


Abb. 1. Kreiszylindrischer Sektor mit eingebrachter dielektrischer Platte der Höhe  $h$  an der Stelle  $x$ .

lösungen von (5) darstellen, wenn man die Randbedingung  $\mathbf{E}_t = 0$  längs der Berandung eines Kreiszylindersektors (Abb. 1)

mit dem Öffnungswinkel  $\varphi = \Theta$ , der Höhe  $z = l$  und dem Radius  $r = R$  vorgibt; im Zylindersektor ist eine dielektrische Platte in der Höhe  $x$  bodenparallel eingebracht. Aus der Vollständigkeit des sich ergebenden Eigenfunktionssystems in Verbindung mit der weiter oben gemachten Bemerkung über den  $E$ - bzw.  $H$ -Typ erhält man dann auf diese Weise alle Eigenschwingungen des betrachteten HR.

Es soll zunächst die Feldverteilung, bzw. Eigenwertgleichung des elektrischen Typs abgeleitet werden. Für die praktische Durchführung der Rechnung ist es zweckmäßig, den HR. in drei Räume ( $s = 1, 2, 3$ ) unterzuteilen:

$$\begin{aligned} \text{Raum 1: } & 0 \leq z < x; \quad \text{DK.} = \epsilon_0 \\ \text{Raum 2: } & x \leq z < x + h; \quad \text{DK.} = \epsilon \epsilon_0 \\ \text{Raum 3: } & x + h \leq z \leq l; \quad \text{DK.} = \epsilon_0 \end{aligned}$$

und die frei verfügbaren Konstanten (6a) derart zu wählen, so daß im jeweiligen Teilraum die dort herrschende Randbedingung sowie die zufordernde Stetigkeit der Tangentialkomponenten des  $(\mathcal{E}, \mathcal{H})$ -Feldes an der Trennungsfläche der einzelnen Räume erfüllt werden.

Folgendes Schema gibt eine Übersicht über die Rand- und Stetigkeitsbedingungen in vorliegendem Fall:

### I. Randbedingungen.

$$\begin{aligned} \text{Raum 1: } & z = 0; \quad E_r^{(1)} = E_\varphi^{(1)} = 0, \\ & r = R; \quad E_\varphi^{(1)} = E_z^{(1)} = 0, \\ & \varphi = 0, \Theta; \quad E_r^{(1)} = E_z^{(1)} = 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Raum 2: } & r = R; \quad E_\varphi^{(2)} = E_z^{(2)} = 0, \\ & \varphi = 0, \Theta; \quad E_r^{(2)} = E_z^{(2)} = 0. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Raum 3: } & z = l; \quad E_r^{(3)} = E_\varphi^{(3)} = 0, \\ & r = R; \quad E_\varphi^{(3)} = E_z^{(3)} = 0, \\ & \varphi = 0, \Theta; \quad E_r^{(3)} = E_z^{(3)} = 0. \end{aligned}$$

### II. Stetigkeitsbedingungen.

Zwischen

$$\left. \begin{aligned} \text{Raum 1} \\ \text{und Raum 2} \end{aligned} \right\} z = x \quad \begin{aligned} E_r^{(1)} &= E_r^{(2)} \quad (\alpha_{1,2}); \quad H_r^{(1)} = H_r^{(2)} \quad (\gamma_{1,2}) \\ E_\varphi^{(1)} &= E_\varphi^{(2)} \quad (\beta_{1,2}); \quad H_\varphi^{(1)} = H_\varphi^{(2)} \quad (\delta_{1,2}) \end{aligned}$$

Zwischen

$$\text{Raum 2} \left. \begin{aligned} z = x + h \\ E_r^{(2)} = E_r^{(3)} \end{aligned} \right\} (\alpha_{2,3}); \quad H_r^{(2)} = H_r^{(3)} \quad (\gamma_{2,3})$$

$$\text{und Raum 3} \left. \begin{aligned} E_\varphi^{(2)} = E_\varphi^{(3)} \end{aligned} \right\} (\beta_{2,3}); \quad H_\varphi^{(2)} = H_\varphi^{(3)} \quad (\delta_{2,3}).$$

Man überzeugt sich leicht, daß die Bedingungen I durch die Wahl von

$$\psi_1 = 0, \quad \psi_3 = l, \quad m = \frac{n\pi}{\Theta} (n=1, 2, \dots) \quad \text{und} \quad \beta_v = \frac{y_m v}{R} \quad (7)$$

befriedigt werden, so daß noch  $C^{(s)}$  ( $s=1, 2, 3$ ),  $\psi_2$  und  $k$  zur Erfüllung der Bedingungen II zur Verfügung stehen. Für die Feldkomponenten erhält man zunächst bei Beachtung von (7) aus (3a, b) im Raum 1:

$$E_z^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( k^2 U_1 + \frac{\partial^2 U_1}{\partial z^2} \right) = -\frac{1}{\varepsilon_0} \beta_v^2 J_m(\beta_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_1 z \quad (8a)$$

$$E_r^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 U_1}{\partial z \partial r} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \beta_v \gamma_1 J'_m(\beta_v r) \sin m\varphi \sin \gamma_1 z \quad (8a)$$

$$E_\varphi^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0 r} \frac{\partial^2 U_1}{\partial z \partial \varphi} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \frac{m \gamma_1}{r} J_m(\beta_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_1 z.$$

$$H_z^{(1)} = 0$$

$$H_r^{(1)} = \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{k}{r} \frac{\partial U_1}{\partial \varphi} = \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{mk}{r} J_m(\beta_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_1 z \quad (8b)$$

$$H_\varphi^{(1)} = -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \frac{\partial U_1}{\partial r} = -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J'_m(\beta_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_1 z.$$

Im Raum 2:

$$E_z^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \left( \varepsilon k^2 U_2 + \frac{\partial^2 U_2}{\partial z^2} \right) = \frac{A}{\varepsilon \varepsilon_0} \beta_v^2 J_m(\beta_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_2(z - \psi) \quad (8c)$$

$$E_r^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{\partial^2 U_2}{\partial z \partial r} = -\frac{A}{\varepsilon \varepsilon_0} \beta_v \gamma_2 J'_m(\beta_v r) \sin m\varphi \sin \gamma_2(z - \psi) \quad (8c)$$

$$E_\varphi^{(2)} = \frac{1}{\varepsilon \varepsilon_0 r} \frac{\partial^2 U_2}{\partial z \partial \varphi} = -\frac{A}{\varepsilon \varepsilon_0} \frac{m \gamma_2}{r} J_m(\beta_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_2(z - \psi).$$

$$H_z^{(2)} = 0 \quad (8d)$$

$$H_r^{(2)} = \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{k}{r} \frac{\partial U_2}{\partial \varphi} = A \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{km}{r} J_m(\beta_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_2(z - \psi)$$

$$H_\varphi^{(2)} = -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \frac{\partial U_2}{\partial r} = -A \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J'_m(\beta_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_2(z - \psi).$$

Im Raum 3:

$$\begin{aligned} E_z^{(3)} &= \frac{1}{r_0} \left( k^2 U_3 + \frac{\partial^2 U_3}{\partial z^2} \right) = \frac{B}{\varepsilon_0} \beta_v^2 J_m(\beta_v r) \sin m \varphi \cos \gamma_1(z-l) \\ E_r^{(3)} &= \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial r} = -\frac{B}{\varepsilon_0} \beta_v \gamma_1 J'_m(\beta_v r) \sin m \varphi \sin \gamma_1(z-l) \quad (8e) \\ E_\varphi^{(3)} &= \frac{1}{\varepsilon_0 r} \frac{\partial^2 U}{\partial z \partial \varphi} = -\frac{B \gamma_1 m}{\varepsilon_0 r} J_m(\beta_v r) \cos m \varphi \sin \gamma_1(z-l). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H_z^{(3)} &= 0 \quad (8f) \\ H_r^{(3)} &= -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{k}{r} \frac{\partial U_3}{\partial \varphi} = -B \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \frac{k m}{r} J_m(\beta_v r) \cos m \varphi \cos \gamma_1(z-l) \\ H_\varphi^{(3)} &= -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \frac{\partial U_3}{\partial r} = -B \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J'_m(\beta_v r) \sin m \varphi \cos \gamma_1(z-l) \end{aligned}$$

Es sind nunmehr die Ausdrücke (8) in den Gleichungen (α), (β), (γ) einzusetzen, um mittels den noch übrigen Konstanten  $C^{(2)}=A$ ,  $C^{(3)}=B$  ( $C^{(1)}$  wird als unwesentliche Konstante gleich 1 gesetzt),  $\psi_2=\psi$  und  $k$  die Anpassung der Tangentialkomponenten von  $\{\mathcal{E}, \mathcal{H}\}$  an den Sprungstellen der DK. ( $z=x$ ,  $z=x+h$ ) durchzuführen.

Da jeweils die Gleichungen (α) und (β), bzw. (γ) und (δ) identisch werden, resultiert ein Gleichungssystem von nur 4 Gleichungen mit ebensoviel frei wählbaren Größen; man erhält:

$$\varepsilon \gamma_1 \sin \gamma_1 x = A \gamma_2 \sin \gamma_2(x-\psi) \dots (\alpha_{1,2}) \equiv (\beta_{1,2}) \quad (9a)$$

$$\cos \gamma_1 x = A \cos \gamma_2(x-\psi) \dots (\gamma_{1,2}) \equiv (\delta_{1,2}) \quad (9b)$$

$$A \gamma_2 \sin \gamma_2(x+h-\psi) = \varepsilon B \sin \gamma_1(x+h-l) \dots (\alpha_{2,3}) \equiv (\beta_{2,3}) \quad (9c)$$

$$A \cos \gamma_2(x+h-\psi) = B \cos \gamma_1(x+h-l) \dots (\gamma_{2,3}) \equiv (\delta_{2,3}), \quad (9d)$$

aus welchen sich die Konstanten  $A, B, \psi$  in elementarer Weise durch  $k = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} \omega$  ausdrücken lassen.  $k$  genügt der folgenden aus (9) durch Elimination von  $A, B, \psi$  gewonnenen Eigenwertgleichung

$$\varepsilon \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \operatorname{tg} \gamma_1(x+h-l) = \frac{\varepsilon \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \operatorname{tg} \gamma_1 x + \operatorname{tg} \gamma_2 h}{1 - \varepsilon \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \operatorname{tg} \gamma_1 x \operatorname{tg} \gamma_2 h} \quad (10)$$

mit

$$\gamma_1 = \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \beta_v^2}, \quad \gamma_2 = \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 - \beta_v^2}; \quad \beta_v = \frac{y_{m,v}}{R}.$$

Bevor (10) für die hier interessierenden Fälle spezialisiert wird, sollen noch die Feldkomponenten des magnetischen Typs

angegeben werden; nach analoger Rechnung bekommt man im Raum 1:

$$\begin{aligned} E_z^{(1)} &= 0 \\ E_r^{(1)} &= -jk \left| \frac{\beta_0}{\epsilon_0} \frac{m}{r} J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \sin \gamma_1 z \right. \\ E_\varphi^{(1)} &= -jk \sqrt{\frac{\beta_0}{\epsilon_0}} \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_1 z. \end{aligned} \quad (11a)$$

$$\begin{aligned} H_z^{(1)} &= -\beta_v J_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_1 z \\ H_r^{(1)} &= -\gamma_1 \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_1 z \\ H_\varphi^{(1)} &= \frac{m}{r} \gamma_1 J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_1 z. \end{aligned} \quad (11b)$$

Im Raum 2:

$$\begin{aligned} E_z^{(2)} &= 0 \\ E_r^{(2)} &= -Ak \left| \frac{\beta_0}{\epsilon_0} \frac{m}{r} J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \sin \gamma_2(z-\psi) \right. \\ E_\varphi^{(2)} &= -Ak \left| \frac{\beta_0}{\epsilon_0} \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_2(z-\psi) \right. \\ H_z^{(2)} &= -A \beta_v^2 J_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_2(z-\psi) \\ H_r^{(2)} &= -A \gamma_2 \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_2(z-\psi) \\ H_\varphi^{(2)} &= A \frac{m}{r} \gamma_2 J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_2(z-\psi). \end{aligned} \quad (11c) \quad (11d)$$

Im Raum 3:

$$\begin{aligned} E_z^{(3)} &= 0 \\ E_r^{(3)} &= -Bjk \left| \frac{\beta_0}{\epsilon_0} \frac{m}{r} J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \sin \gamma_1(z-l) \right. \\ E_\varphi^{(3)} &= -Bjk \left| \frac{\beta_0}{\epsilon_0} \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \sin \gamma_1(z-l) \right. \\ H_z^{(3)} &= -B \beta_v^2 J_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_1(z-l) \\ H_r^{(3)} &= -B \gamma_1 \beta_v J'_m(\beta'_v r) \cos m\varphi \cos \gamma_1(z-l) \\ H_\varphi^{(3)} &= B \frac{m}{r} \gamma_1 J_m(\beta'_v r) \sin m\varphi \cos \gamma_1(z-l) \\ &\text{mit } \beta'_v = y_{m,v} R. \end{aligned} \quad (11e) \quad (11f)$$

Wie früher berechnet man aus dem Gleichungssystem

$$\left. \begin{array}{l} \sin \gamma_1 x = A \sin \gamma_2 (x - \psi) \\ \gamma_1 \cos \gamma_1 x = A \gamma_2 \cos \gamma_2 (x - \psi) \\ A \sin \gamma_2 (x + h - \psi) = B \sin \gamma_1 (x + h - l) \\ A \gamma_2 \cos \gamma_2 (x + h - \psi) = B \gamma_1 \cos \gamma_1 (x + h - l) \end{array} \right\} \quad (12)$$

$A, B$  und  $\psi$  als Funktionen von  $k$ , während  $k$  der Eigenwertgleichung

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \operatorname{tg} \gamma_1 (x + h - l) = \frac{\frac{\gamma_2}{\gamma_1} \operatorname{tg} \gamma_1 x + \operatorname{tg} \gamma_2 h}{1 - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \operatorname{tg} \gamma_1 x \operatorname{tg} \gamma_2 h} \quad (13)$$

zu genügen hat. Mit den Gleichungen (7) bis (13) ist das vollständige System der Eigenschwingungen des Zylindersektors gegeben.

Es wird nun der Übergang zum Kreiszylinder durchgeführt, welcher aus meßtechnischen Gründen besonders interessiert. Vor allem sind es die zylindersymmetrischen Eigenfunktionen (des elektrischen Typs), die zur DK.-Bestimmung herangezogen werden. Es ist zu beachten, daß die zylindersymmetrischen Eigenfunktionen nicht in dem System (8) (für  $\Theta = 2\pi$  gesetzt) enthalten sind, da durch den genannten Übergang ein Zylinder mit einer radialen Rippe entsteht, welcher von vornherein diesen Symmetriotyp ausschließt (wohl aber werden die übrigen Eigenschwingungen, für welche  $\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial \varphi} \neq 0$  gilt, identisch mit jenen des Kreiszylinders, weil die Rippe ohne jegliche Feldstörung entfernt werden kann).

Um die Gesamtheit der Eigenschwingungen eines zylindrischen HR. mit dielektrischer Platte (unter Einschluß der zylindersymmetrischen Eigenfunktionen) zu berechnen, ist es jedoch nur erforderlich, die in 1 auftretenden Randbedingungen  $E_r = E_z = 0$  für  $\varphi = 0$ ,  $\Theta$  durch die zyklische Randbedingung  $\mathfrak{E}(\varphi = 0) = \mathfrak{E}(\varphi = 2\pi)$  zu ersetzen (Fall der zyklischen Entartung).

Formal wird dadurch am Lösungssystem (7) bis (13) nichts geändert, nur ist jetzt unter  $m$  eine ganze Zahl  $\geq 0$  zu verstehen. Es ist zweckmäßig, in der Potentialfunktion  $U$  statt  $\sin m\varphi$ ,  $\cos m\varphi$  einzuführen (was wegen der zyklischen Entartung erlaubt ist), so daß man für  $m = 0$  (zylindersymmetrische Eigenfunktionen) folgende Feldkomponenten erhält:

Raum 1:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}^{(1)} & \left\{ \begin{array}{l} E_z^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \left( k^2 U_1 + \frac{\partial^2 U_1}{\partial z^2} \right) = \frac{1}{\varepsilon_0} \beta_v^2 J_0(\beta_v r) \cos \gamma_1 z \\ E_r^{(1)} = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial^2 U_1}{\partial z \partial r} = -\frac{1}{\varepsilon_0} \gamma_1 \beta_v J_0(\beta_v r) \sin \gamma_1 z \\ E_\varphi^{(1)} = 0. \end{array} \right. \\ \mathfrak{H}^{(1)} & \left\{ \begin{array}{l} H_z^{(1)} = 0 \\ H_r^{(1)} = 0 \\ H_\varphi^{(1)} = -\frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \frac{\partial U_1}{\partial r} = \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J'_0(\beta_v r) \cos \gamma_1 z. \end{array} \right. \end{aligned}$$

Raum 2:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}^{(2)} & \left\{ \begin{array}{l} E_z^{(2)} = A \frac{\beta_v^2}{\varepsilon \varepsilon_0} J_0(\beta_v r) \cos \gamma_2(z - \psi) \\ E_r^{(2)} = -A \frac{\gamma_2 \beta_v}{\varepsilon \varepsilon_0} J'_0(\beta_v r) \sin \gamma_2(z - \psi) \\ E_\varphi^{(2)} = 0. \end{array} \right. \\ \mathfrak{H}^{(2)} & \left\{ \begin{array}{l} H_z^{(2)} = 0 \\ H_r^{(2)} = 0 \\ H_\varphi^{(2)} = -A \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J_0(\beta_v r) \cos \gamma_2(z - \psi). \end{array} \right. \end{aligned}$$

Raum 3:

$$\begin{aligned} \mathfrak{E}^{(3)} & \left\{ \begin{array}{l} E_z^{(3)} = B \frac{\beta_v^2}{\varepsilon_0} J_0(\beta_v r) \cos \gamma_1(z - l) \\ E_r^{(3)} = -B \frac{\gamma_1 \beta_v}{\varepsilon_0} J'_0(\beta_v r) \sin \gamma_1(z - l) \\ E_\varphi^{(3)} = 0. \end{array} \right. \\ \mathfrak{H}^{(3)} & \left\{ \begin{array}{l} H_z^{(3)} = 0 \\ H_r^{(3)} = 0 \\ H_\varphi^{(3)} = -B \frac{j}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} k \beta_v J_0'(\beta_v r) \cos \gamma_1(z - l) \end{array} \right. \end{aligned}$$

$$\text{mit } \begin{cases} \gamma_1 = \sqrt{k^2 - \beta_v^2}; \quad \beta_v = \frac{y_{0,v}}{R}, \quad k^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 \\ \gamma_2 = \sqrt{\varepsilon \kappa^2 - \beta_v^2}. \end{cases} \quad (14)$$

$A, B, \psi, k$  sind durch die Gleichungen (9) gegeben, in welchen die Ausdrücke (14) für  $\gamma_1, \gamma_2$  einzusetzen sind.

Aus (10) ergibt sich dann mit (14) für den weiteren Spezialfall  $x=0$  (die dielektrische Platte ruht auf einer Stirnfläche des Zylinders auf) die Eigenwertgleichung (1a) und damit der Ausgangspunkt für alles Weitere.

### 3. Diskussion der Eigenwertgleichung des zylindersymmetrischen E-Typs sowie der zugehörigen Feldverteilung.

#### a) Eigenschwingungen des leeren HR.

Für  $\begin{cases} h=0 \\ x=0 \end{cases}$  geht die Eigenwertgleichung (10) in die Beziehung

$$k^2 = \left(\frac{y_{m,v}}{R}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \quad (15)$$

über<sup>2)</sup>, welche die Eigenwertgleichung des *E*-Typs für den leeren HR darstellt. Die Mannigfaltigkeit der möglichen Schwingungen ist durch das Zahlentripel  $m, n=0, 1, 2, 3, \dots, v=1, 2, 3 \dots$  charakterisiert. Die längsten Eigenwellen, somit die niedrigsten Eigenfrequenzen ( $k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \frac{2\pi}{\lambda}$ ), sind für den *E*-Typ durch das Zahlentripel  $m=0, n=0, v=1$  gegeben; in (15) eingesetzt, erhält man die Grundschwingung des leeren HR. zu

$$\varepsilon_0 \mu_0 \omega_0^2 = k^2 = \beta_1^2 = \left(\frac{y_{0,1}}{R}\right)^2. \quad (15a)$$

#### b) Grundschwingung des HR. mit dielektrischer Platte.

Durch Einbringen einer dielektrischen Platte in den leeren HR. wird die Resonanzwellenlänge bekanntlich erhöht; die Eigenfrequenzen  $\omega$  werden daher kleiner, erfüllen somit nicht mehr (15a), sondern genügen der Ungleichung

$$\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 = k^2 < \beta_v^2.$$

Dadurch ergeben sich in der ursprünglichen Eigenwertgleichung (1a) folgende Veränderungen:  $\gamma_1 = \sqrt{k^2 - \beta_v^2}$  wird imaginär, so daß sich die linke Seite der Gleichung zu  $\varepsilon \ddot{\gamma}_1 \mathfrak{T} g \ddot{\gamma}_1 (l-h)$  mit  $\ddot{\gamma}_1 = \sqrt{\beta_v^2 - k^2}$  ergibt; die rechte Seite von (1a) bleibt jedoch unverändert, da wegen  $\varepsilon > 1$ ,  $\gamma_2 = \sqrt{\varepsilon k^2 - \beta_v^2}$  reell ist. Dies ist

<sup>2)</sup> Den zylindersymmetrischen Fall erhält man daraus mit  $m=0$  oder auch direkt aus Gl. (1a).

auch leicht einzusehen, weil erst bei vollkommener Füllung des HR. mit dem Dielektrikum, also für  $h = l$ ,  $k^2 = \frac{1}{\varepsilon} \beta_v^2$  wird. Somit erhält man für den Fall der Grundschwingung ( $n = 0$ ,  $v = 1$ ) die Eigenwertgleichung in der „hyperbolischen“ Form

$$\varepsilon \dot{\gamma}_1 \mathfrak{Tg} \dot{\gamma}_1 (l - h) = \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (16)$$

mit  $\dot{\gamma}_1 = \sqrt{\beta_v^2 - k^2}$ ,  $\gamma_2 = \sqrt{\varepsilon k^2 - \beta_v^2}$ .

Es sei erwähnt, daß man (im Einklang mit den Randbedingungen) die Hyperbelfunktionen unmittelbar in der Potentialfunktion  $U$  einführen kann; so liefert der Ansatz

$$\begin{aligned} U_1 &= J_0(\beta_v r) \cos \dot{\gamma}_1 z && \text{Raum 1} \\ U_2 &= C_2 J_0(\beta_v r) \cos \gamma_2 (z - \psi) && \text{Raum 2} \\ U_3 &= C_3 J_0(\beta_v r) \cos \dot{\gamma}_1 (z - l) && \text{Raum 3} \end{aligned}$$

für die Grundschwingung des zylindersymmetrischen  $E$ -Typs (und auch für alle Oberschwingungen mit bestimmten  $\varepsilon$ -,  $h$ -,  $R$ -Werten) eines Kreiszylinders mit dielektrischer Platte der Höhe  $h$  und  $x \neq 0$  die Eigenwertgleichung

$$\varepsilon \frac{\dot{\gamma}_1}{\gamma_2} \mathfrak{Tg} \gamma_1 (x + h - l) = \frac{\varepsilon \frac{\dot{\gamma}_1}{\gamma_2} \mathfrak{Tg} \gamma_1 x - \operatorname{tg} \gamma_2 h}{1 + \varepsilon \frac{\dot{\gamma}_1}{\gamma_2} \mathfrak{Tg} \dot{\gamma}_1 x \operatorname{tg} \gamma_2 h} \quad (17)$$

mit  $\left\{ \begin{array}{l} \dot{\gamma}_1 = \sqrt{\beta_v^2 - k^2} \\ \gamma_2 = \sqrt{\varepsilon k^2 - \beta_v^2} \end{array} \right.$ ,

welche Gl. (10) analytisch fortsetzt.

Die Auflösung der transzendenten Gl. (16) erfolgt auf graphischem Wege. Die Abb. 2–6 zeigen die Werte von  $p = \frac{1}{k^2 R^2}$  als Funktion von  $\frac{h}{R}$  mit den Parametern  $\frac{l}{R}$  und  $\varepsilon$ , wie sie sich auf Grund einer Umformung von (16)

$$\varepsilon \sqrt{y_{0,1}^2 - \frac{1}{p}} \mathfrak{Tg} \sqrt{y_{0,1}^2 - \frac{1}{p}} \left( \frac{l}{R} - \frac{h}{R} \right) = \sqrt{\frac{\varepsilon}{p} - y_{0,1}^2} \operatorname{tg} \sqrt{\frac{\varepsilon}{p} - y_{0,1}^2} \frac{h}{R}$$

mit  $p = \left( \frac{1}{2\pi} \right)^2 \left( \frac{\lambda}{R} \right)^2 = \frac{1}{k^2 R^2}$  ergeben.

Von Interesse sind die Grenzfälle:

a)  $l/R = \infty$ : die dazugehörige Kurve ist wegen  $\mathfrak{Tg} \infty = 1$  durch die Eigenwertgleichung

$$\varepsilon \dot{\gamma}_1 = \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (16 \text{ a})$$

gegeben. Die Eigenfrequenz sowie das  $\{\mathcal{E}, \mathcal{H}\}$ -Feld eines homogenen unendlich langen Zylinders wird also durch Einbringung einer dielektrischen Platte gestört, trotzdem das Verhältnis  $h/l = 0$  ist.

b)  $h = 0$  führt zu der bereits behandelten Eigenwertgleichung des leeren HR.:

$$\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^2 = \varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 = k^2 = \left(\frac{y_{0,v}}{R}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \quad (\text{zyldersymmetrische Eigenschwingungen}) \quad (16 \text{ b})$$

und stellt in den Abb. 2—6 die untere Grenzgerade  $p = \frac{1}{y_{0,1}^2}$  ( $v = 1, n = 0$ ) dar.

c)  $h = l$  liefert, in Gl. (16) eingesetzt, die Eigenwertgleichung für den homogen mit  $\varepsilon$  erfüllten HR.:

$$\varepsilon_0 \mu_0 \omega^2 = k^2 = \frac{1}{\varepsilon} \left(\frac{y_{0,v}}{R}\right)^2. \quad (16 \text{ c})$$

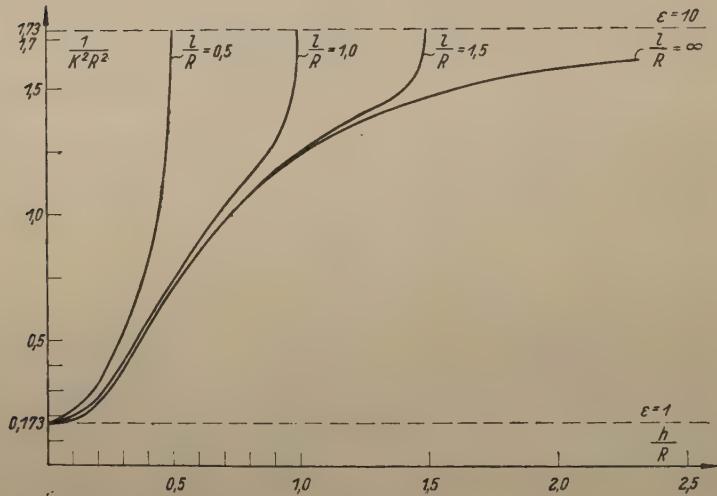


Abb. 2.

Die obere Grenzgerade in den erwähnten Abbildungen ist durch (16 c) gegeben. Alle graphischen Lösungen der Eigenwertgleichung (16) liegen innerhalb der angegebenen Grenzfällen a), b), c). Bei größer werdenden Parameterwerten  $\frac{l}{R}$  schmiegen sich die Kurven immer enger an die Grenzkurve  $\frac{l}{R} = \infty$  an; dies besagt, daß für konstant gehaltene Plattendicke  $h$  die

Änderung der Eigenwellenlänge bei zunehmender Verlängerung des Zylinders immer geringer wird<sup>3)</sup>.

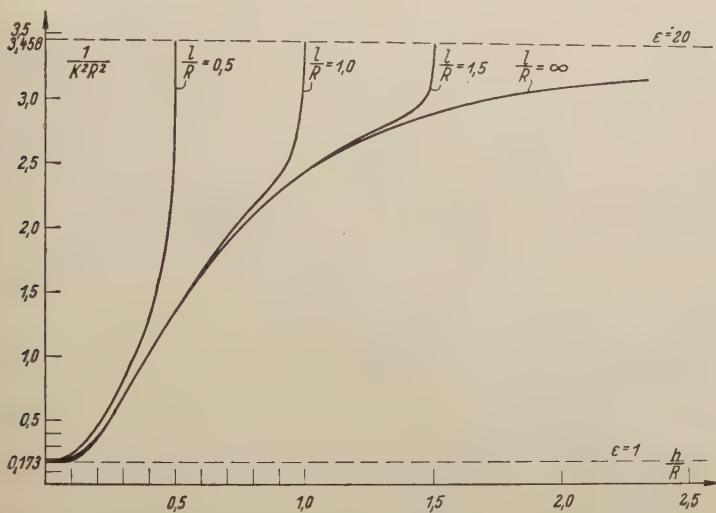


Abb. 3.

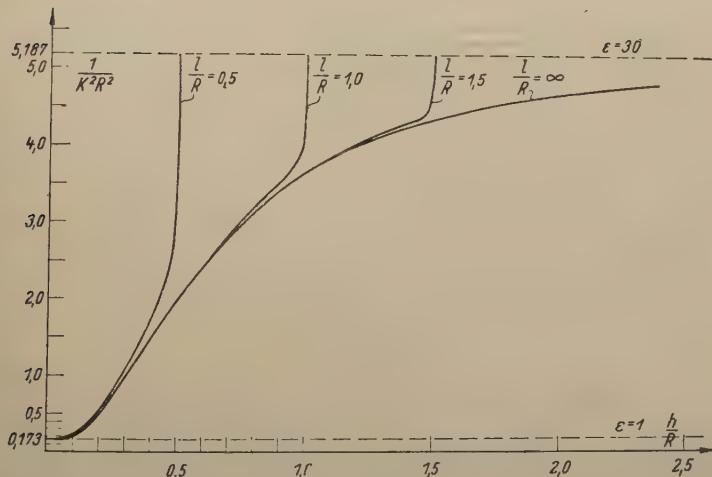


Abb. 4.

<sup>3)</sup> Aus Abb. 12, wo  $p$  als Funktion von  $\frac{l}{R}$  mit den Parametern  $\frac{h}{R}$  und  $\epsilon$  aufgetragen ist, erkennt man auch, daß die Eigenwellenlänge bei wachsender Zylinderlänge sich asymptotisch der Eigenwellenlänge des unendlich langen Zylinders nähert.

Weiterhin zeigt ein Vergleich der Abb. 2—6, daß sich die Kurven für einen beliebigen Parameterwert  $\frac{l}{R}$  auch mit größerer

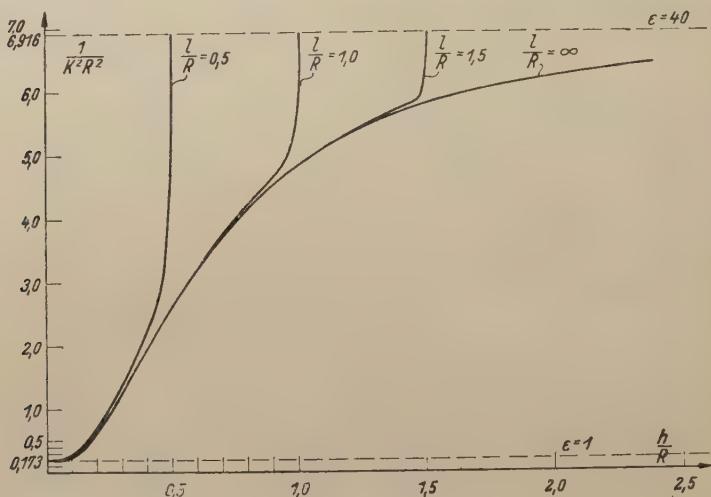


Abb. 5.

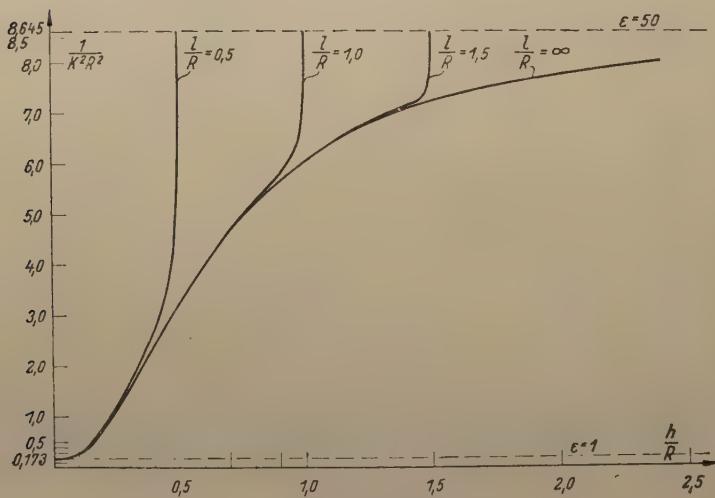


Abb. 6.

Abb. 2—6. Die auf Luft bezogene Resonanzwellenlänge  $\left(\frac{1}{k^2 R^2} = \frac{\lambda}{2\pi R}\right)^2$  eines kreiszylindrischen HR. mit dielektrischer Platte am Boden des Zylinders in Abhängigkeit von der Höhe der Platte  $h/R$ , bei festem Zylinderradius  $R$  und den Zylinderlängen  $l/R = 0,5, 1,0, 1,5$  sowie den DK.  $\epsilon = 10$  (Abb. 2),  $\epsilon = 20$  (Abb. 3),  $\epsilon = 30$  (Abb. 4),  $\epsilon = 40$  (Abb. 5),  $\epsilon = 50$  (Abb. 6) als Parameter.

werdenden  $\epsilon$  immer dichter an die Grenzkurve  $\frac{l}{R} = \infty$  anschmiegen. Physikalisch leuchtet dies folgendermaßen ein: Vergrößert man die DK. der dielektrischen Platte, so werden die Feldlinien immer steiler in die Platte einmünden und immer weniger in dieselbe eindringen, so daß das Dielektrikum, phänomenologisch betrachtet, einen quasimetallischen Charakter erhält. Das Feldbild wird daher mit wachsender DK. immer ähnlicher der Grundschwingung des leeren HR. (achsenparalleler Verlauf des  $E$ -Feldes) und die HR.-Frequenz nahezu unabhängig von der Zylinderlänge werden.

Die Abb. 7—11 zeigen  $p = \frac{1}{k^2 R^2}$  als Funktion von  $\frac{h}{l}$ ; diese Darstellungsweise hat den Vorteil, daß beliebig große Werte von  $\frac{l}{R}$  der graphischen Darstellung zugänglich sind.

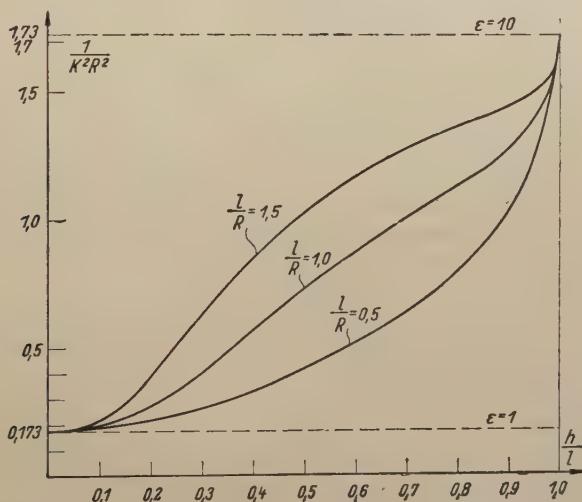


Abb. 7.

### c) Oberschwingungen des HR. mit dielektrischer Platte.

Die Gestalt der Eigenwertgleichung für  $m = 0$ ,  $n = 1, 2, 3 \dots$ ,  $v = 1$  hängt hier wesentlich von der Dicke der dielektrischen Platte ab. Für  $h = 0$  erhält man die radialsymmetrischen Oberschwingungen des leeren Kreiszylinders mit der unter a) angeführten Eigenwertgleichung

$$k^2 = \left(\frac{y_{0,1}}{R}\right)^2 + \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 \quad n \geq 1.$$

Bei Einbringen einer genügend dünnen Platte ( $h \leq h_g$ ) bleibt vorerst  $\gamma_1$  wegen  $k^2 > \beta_1^2$  oder  $\omega > \omega_0$  ( $\omega$ , bzw.  $\omega_0$  bedeuten die Eigenfrequenzen einer Oberschwingung, bzw. der Grundschwingungen des HR.) reell, so daß man für den Fall von Oberschwingung die Eigenwertgleichung in der bereits bekannten „trigonometrischen“ Form

$$\varepsilon \gamma_1 \operatorname{tg} \gamma_1 (l - h) = -\gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h \quad (18)$$

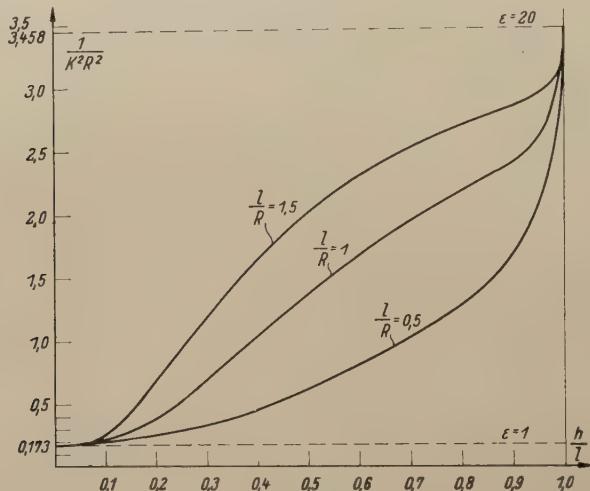


Abb. 8.

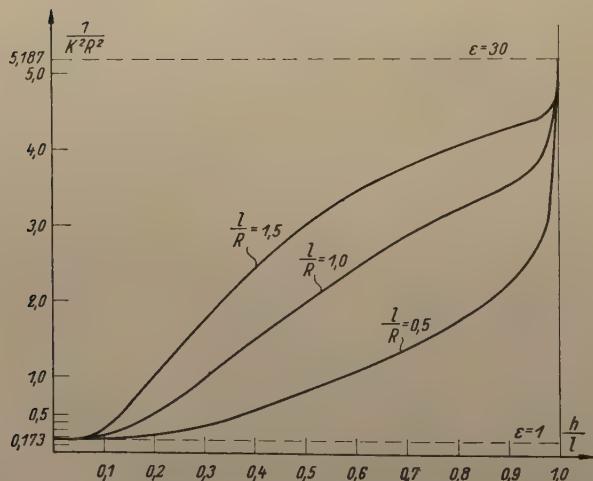


Abb. 9.

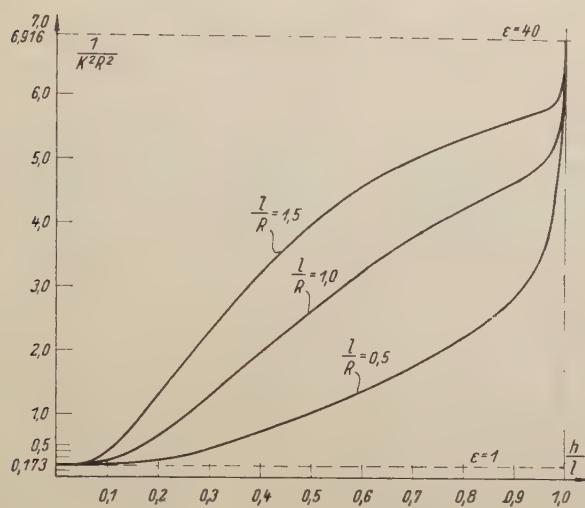


Abb. 10.

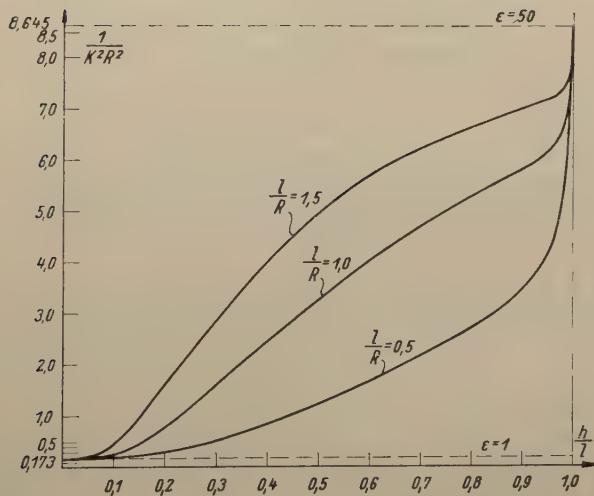


Abb. 11.

Abb. 7—11. Die auf Luft bezogene Resonanzwellenlänge  $\frac{1}{R^2 k^2} = \left(\frac{\lambda}{2\pi R}\right)^2$  eines kreiszylindrischen HR. mit dielektrischer Bodenplatte der Höhe  $h$  in Abhängigkeit vom Längenverhältnis  $h/l$ , bei festem Zylindrerradius  $R$  und den Zylinderlängen  $l/R = 0.5, 1.0, 1.5$  sowie den DK.  $\epsilon = 10$  (Abb. 7),  $\epsilon = 20$  (Abb. 8),  $\epsilon = 30$  (Abb. 9),  $\epsilon = 40$  (Abb. 10),  $\epsilon = 50$  (Abb. 11) als Parameter.

$$\text{mit } \begin{cases} \gamma_1 = \sqrt{k^2 - \beta_1^2} \\ \gamma_2 = \sqrt{\varepsilon k^2 - \beta_1^2} \end{cases} \text{ und } \beta_1 = \frac{y_{0,1}}{R}$$

erhält. Da durch das weitere Anwachsen der dielektrischen Platte  $\omega$  immer kleiner wird, tritt in der Folge der Grenzfall  $\omega(h) = \omega_0$  ein. Durch letztere Gleichung ist ein ganz bestimmter Wert  $h = h_g = n\pi R/y_{0,1}\sqrt{\varepsilon - 1}$  gegeben, der physikalisch von Interesse ist: Bringt man nämlich in den leeren, in der Grund-

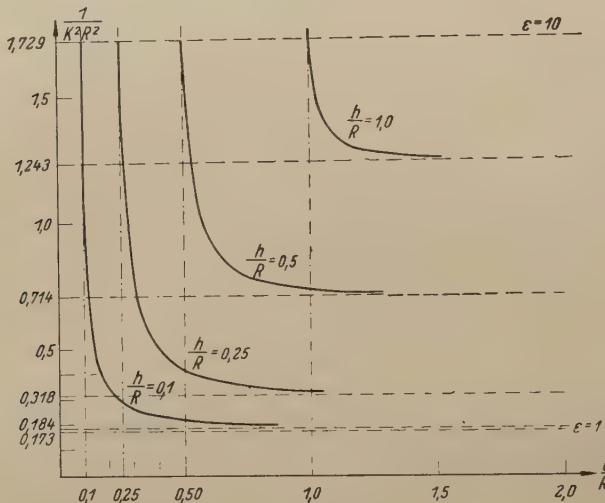


Abb. 12.

Die auf Luft bezogene Resonanzwellenlänge  $\left(\frac{1}{R^2 k^2} = \frac{\lambda}{2\pi R}\right)^2$  eines kreiszylindrischen HR. mit dielektrischer Bodenplatte in Abhängigkeit von der Zylinderlänge  $l/R$ , bei festem Zindradius  $R$  und den Plattendicken  $h/R = 0,1, 0,25, 0,5, 1,0$  sowie der DK.  $\varepsilon = 10$  als Parameter.

schwingung erregten HR. eine dielektrische Platte von der Höhe  $h_g$  ein, so wird dadurch die Eigenfrequenz des HR. nicht geändert, so daß dieser weiter mit der Frequenz  $\omega_0$  schwingt<sup>4)</sup>.

Eine weitere Vergrößerung der Plattendicke über den Wert  $h_g$  hinaus führt wegen  $k < \beta_1$  (oder  $\omega < \omega_0$ ) die Eigenwertgleichung (18) in die „hyperbolische“ Form (16) über. In Abb. 13 ist das eben geschilderte Verhalten der Eigenwertgleichung an einem konkreten Beispiel illustriert. Es wurde  $l/R = 1$ ,  $\varepsilon = 10$  gewählt; dargestellt ist  $\lambda/R$  als Funktion von  $h/R$  für die erste Oberschwingung. Der erwähnte Grenzpunkt, der den „hyperbolischen“ Teil der Kurve von den „trigono-

<sup>4)</sup> Die sich daraus ergebende Möglichkeit der Bestimmung des Verlustwinkels bei hohen DK.-Werten soll an anderer Stelle näher ausgeführt werden.

metrischen“ scheidet, liegt hier bei  $h/R = 0,436$ . Es sei noch bemerkt, daß zu einer vorgegebenen Zylinderlänge und einem bestimmten  $\epsilon$  nicht immer ein Grenzpunkt, welcher physikalisch

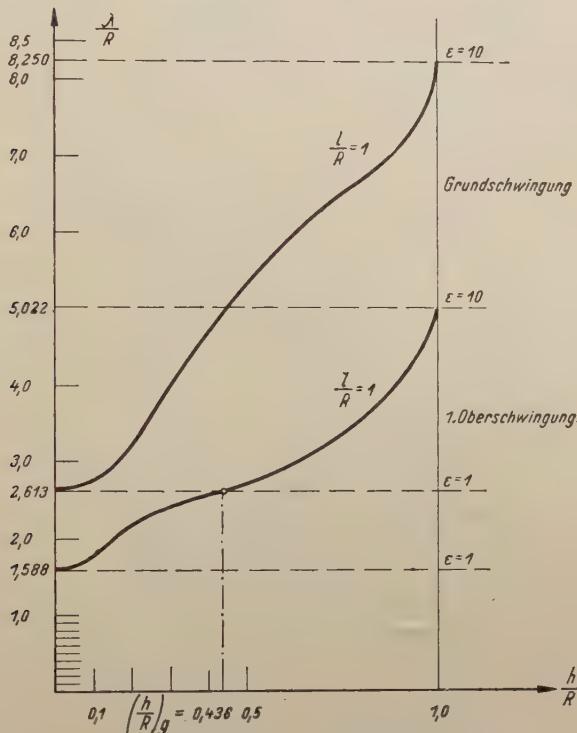


Abb. 13. Die auf Luft bezogene Resonanzwellenlänge  $\lambda/R$  (Grundschwingung und erste Oberschwingung) eines kreiszylindrischen HR, mit dielektrischer Bodenplatte in Abhängigkeit von der Höhe der Platte  $h/R$ , bei festem Zylindrerradius  $R$  und der Zylinderlänge  $l/R = 1,0$  sowie der DK.  $\epsilon = 10$  als Parameter.

gesehen das störungsfreie Einbringen eines Dielektrikums bedingt, vorhanden zu sein braucht, vielmehr ist dessen Existenz an die Bedingung

$$\epsilon > \left( \frac{n\pi}{l} \frac{y_{0,1}}{R} \right)^2 + 1 \quad (n = 1, 2, \dots)$$

gebunden.

In den Abb. 14—18 ist der Feldlinienverlauf für die im vorhergehenden behandelten charakteristischen Fälle angegeben. Da die diesbezüglichen Differentialgleichungen nicht durch elementar auswertbare Integrale integrierbar sind, wurde zur Konstruktion der Feldlinien ihre orthogonalen Trajektorien be-

nützt, deren analytische Darstellungen in geschlossener Form möglich ist.

*d) Feldbilder der Grundschwingung ( $n \neq 0$ ).*

Die elektrischen Feldstärken lauten:

Im Raume 1 ( $\epsilon = 1$ ):

$$E_z^{(1)} = \beta_v^2 J_0(\beta_v r) \cos \gamma_1(z - l)$$

$$E_r^{(1)} = \beta_v \gamma_1' J_0'(\beta_v r) \sin \gamma_1(z - l)$$

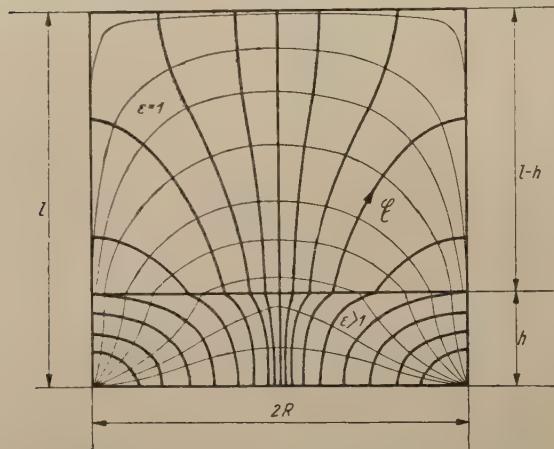


Abb. 14. Bild der  $E$ -Feldlinien und ihrer Trajektorien bei einer Grundschwingung zugehöriger Resonanzfrequenz ( $k = 1,182$ ).

und im Raume 2 ( $\epsilon \neq 1$ ):

$$E_z^{(2)} = A \frac{\beta_v^2}{\epsilon} J_0(\beta_v r) \cos \gamma_2 z$$

$$E_r^{(2)} = -A \frac{\beta_v}{\epsilon} \gamma_2 J_0'(\beta_v r) \sin \gamma_2 z;$$

die Differentialgleichungen der dazugehörigen Trajektorien ergeben sich daraus in den beiden Räumen zu

$$\left( \frac{dz}{dr} \right)_1 = -\frac{\gamma_1'}{\beta_v} \frac{J_0'(\beta_v r)}{J_0(\beta_v r)} \operatorname{tg} \gamma_1(z - l)$$

$$\left( \frac{dz}{dr} \right)_2 = -\frac{\gamma_2}{\beta_v} \frac{J_0'(\beta_v r)}{J_0(\beta_v r)} \operatorname{tg} \gamma_2 z.$$

Die Integration liefert:

$$\sin \gamma_1(z - l) = C_1 J_0(\beta_v r)^{-\left(\frac{\gamma_1}{\beta_v}\right)^2} \quad (19a)$$

$$\sin \gamma_2 z = C_2 J_0(\beta_v r) \left( \frac{\gamma_2}{\beta_v} \right)^2 \quad (19 \text{ b})$$

mit den Parametern  $C_1$  und  $C_2$  der beiden Kurvenscharen.

Die graphische Darstellung der elektrischen Feldlinien, bzw. ihrer Trajektorien gemäß (19 a) und (19 b) für die Grundschwingung wird in den Abb. 14, 15 gezeigt. Es wurden bei

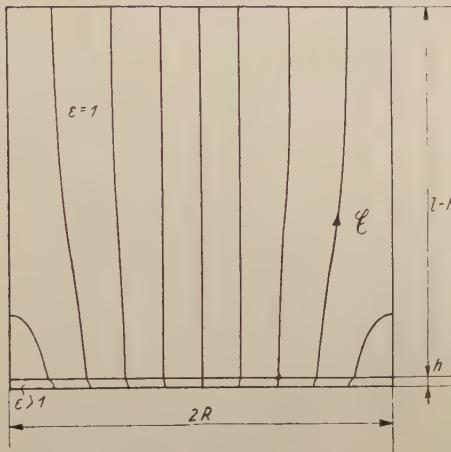


Abb. 15. Bild der E-Feldlinien bei einer der Grundschwingung zugehörigen Resonanzfrequenz ( $k = 2,370$ ) und sehr dünner dielektrischer Bodenplatte.

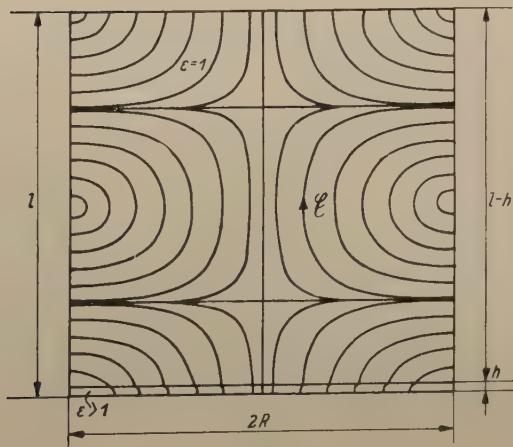


Abb. 16. Bild der E-Feldlinien bei einer der ersten Oberschwingung („trigonometrische“ Form der Eigenwertgleichung) zugehörigen Resonanzfrequenz ( $k = 3,92$ ) und sehr dünner elektrischer Bodenplatte.

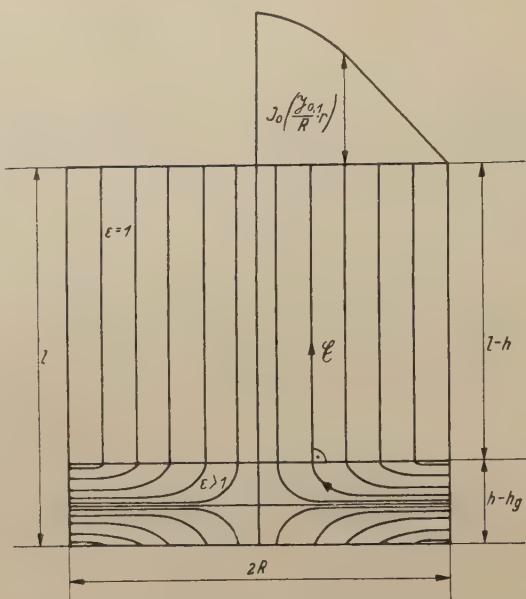


Abb. 17. Bild der  $\mathfrak{E}$ -Feldlinien bei einer der ersten Oberschwingung (Grenzfall:  $\omega = \omega_0$ ,  $h = h_g$ ) zugehörigen Resonanzfrequenz.

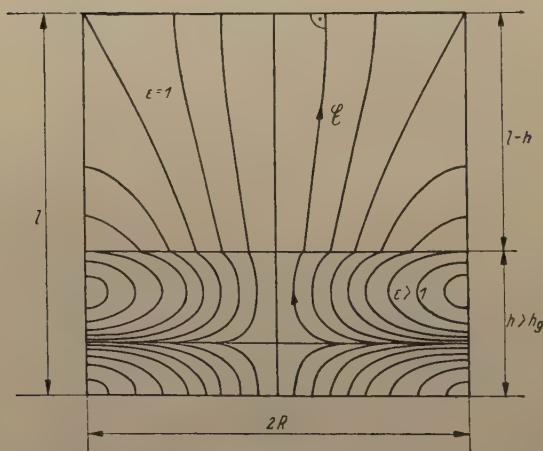


Abb. 18. Bild der  $\mathfrak{E}$ -Feldlinien bei einer der ersten Oberschwingung („hyperbolische“ Form der Eigenwertgleichung) zugehörigen Resonanzfrequenz ( $k = 1,97$ ).

gleicher Zylinderlänge und gleichem Radius Plattendicken von  $h/R = 0,5$  und  $h/R = 0,05$  gewählt.

e) *Feldbilder der ersten Oberschwingung ( $n = 1$ )*.

Für den trigonometrischen Bereich der ersten Oberschwingung, also für  $\omega > \omega_0$ , bekommt man die folgende Darstellung der elektrischen Feldgrößen:

Im Raume 1:

$$\mathfrak{E}^{(1)} \begin{cases} E_z^{(1)} = \beta_v^2 J_0(\beta_v r) \cos \gamma_1(z - l) \\ E_r^{(1)} = -\beta_v \gamma_1 J_0'(\beta_v r) \sin \gamma_1(z - l). \end{cases}$$

Im Raume 2:

$$\mathfrak{E}^{(2)} \begin{cases} E_z^{(2)} = A \frac{\beta_v^2}{\epsilon} J_0(\beta_v r) \cos \gamma_2 z \\ E_r^{(2)} = -A \frac{\beta_v \gamma_2}{\epsilon} J_0'(\beta_v r) \sin \gamma_2 z; \end{cases}$$

demnach erhält man als Differentialgleichungen der dazugehörigen Trajektorien

$$\left( \frac{dz}{dr} \right)_1 = \frac{\gamma_1}{\beta_v} \frac{J_0'(\beta_v r)}{J_0(\beta_v r)} \operatorname{tg} \gamma_1(z - l)$$

$$\text{und } \left( \frac{dz}{dr} \right)_2 = \frac{\gamma_2}{\beta_v} \frac{J_0'(\beta_v r)}{J_0(\beta_v r)} \operatorname{tg} \gamma_2 z.$$

Deren Lösungen lauten:

$$\sin \gamma_1(z - l) = C_1 J_0(\beta_v r) \left( \frac{\gamma_1}{\beta_v} \right)^2 \quad (20a)$$

$$\text{und } \sin \gamma_2 z = C_2 J_0(\beta_v r) \left( \frac{\gamma_2}{\beta_v} \right)^2, \quad (20b)$$

wobei der in  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  enthaltene Eigenwert  $k$  aus (18) zu entnehmen ist.

Das zu Gl. (20a), (20b) zugehörige Feldlinienbild wird in Abb. 16 wiedergegeben. Läßt man die dielektrische Platte zu dem Wert  $h = h_g$  anwachsen, so geht, wie bereits angeführt, die Eigenfrequenz des HR. in den Wert  $\omega = \omega_0$  über. Im Raume 1 stellt sich dann der Feldlinienverlauf der Grundschwingung des leeren HR. ein:

$$\begin{aligned} E_z^{(1)} &= \beta_v^2 J_0(\beta_v r) \\ E_r^{(1)} &= 0. \end{aligned}$$

(Die Platte  $h = h_g$  verändert also weder die Frequenz eines in der Grundschwingung angeregten Zylinders noch den Feldlinien-

verlauf des dielektrikumfreien Raumteiles.) Im Dielektrikum (Raum 2) erhält man den der ersten zylindersymmetrischen Oberschwingung zugehörigen Feldverlauf eines Zylinders der Höhe  $h = h_g$  (siehe Abb. 17).

Bei weiterem Anwachsen der dielektrischen Platte, also für  $h > h_g$  ( $\omega < \omega_0$ ), bekommt man im Raum 1 einen in bezug auf  $z$  nicht periodischen Feldlinienverlauf, während derselbe im Raume 2 periodischen Charakter besitzt.

In Abb. 18 ist dieser Fall für einen Zylinder  $l/R = 1$ ,  $\varepsilon = 10$  und  $k = 1,97$  dargestellt.

#### 4. Meßtechnische Verwertung der Eigenwertgleichung des zylindersymmetrischen E-Typs.

Zur experimentellen Bestimmung der GK. von plattenförmigen Proben kann man, wie bereits in der Einleitung erwähnt, zwei verschiedene Methoden anwenden. *Methode a)* (Frequenzänderung des HR. durch Einbringung der Probe) ist bereits in [2] für den meßtechnisch interessanten Fall dünner Platten ausführlich behandelt worden, so daß hier nur die diesbezüglichen Formeln ohne Ableitung mitgeteilt werden; nach Bestimmung der Resonanzwellenlängen  $\lambda$ , bzw.  $\lambda_0$  des belasteten, bzw. unbelasteten HR. ist die DK. der Probe mit

$$\varepsilon = \frac{1}{1 - \frac{2\Delta\lambda}{\lambda_0} \frac{l}{h}} \quad (21)$$

$$(\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0)$$

gegeben; dabei ist der Fehler, welcher durch Verwendung von Gl. (21) statt der strengen Eigenwertgleichung entsteht, durch

$$-\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{4}{3} \frac{\pi^2}{\lambda_0^2} (\varepsilon - 1)^2 \left(1 + \frac{l}{\varepsilon h}\right) h^2$$

bestimmt.

In diesem Zusammenhang sei noch angeführt, daß Gl. (21) auch für dünne Platten mit  $x \neq 0$  richtig bleibt, was ohneweiters aus der Eigenwertgleichung (17) folgt. Erst in zweiter Näherung ergibt sich eine Abhängigkeit der Eigenfrequenz des HR. von der Lage  $x$  der Platte; nach elementarer Rechnung findet man dafür unter der Voraussetzung  $h/R \ll 1$  die Beziehung

$$\frac{1}{\varepsilon} = 1 - \frac{l}{h} \frac{2\Delta\lambda}{\lambda_0} \left\{ 1 - \frac{3}{2} \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \left[ 1 - \left( \frac{4\pi}{3\lambda_0} \right)^2 (l - 3lx + 3x^2) \right] \right\},$$

welche in Abb. 19 graphisch dargestellt ist.

b) Bestimmung der DK. aus der Längenänderung des HR.

Das Vorkommen der Zylinderlänge  $l$  in der Eigenwertgleichung des HR.

$$\varepsilon \frac{\lambda}{\lambda_0} \mathfrak{T} g \circ \gamma_1(l-h) = \gamma_2 \operatorname{tg} \gamma_2 h$$

ermöglicht es, den Wert der DK. bei konstanter Frequenz und einer vorgegebenen Plattendicke als Funktion der

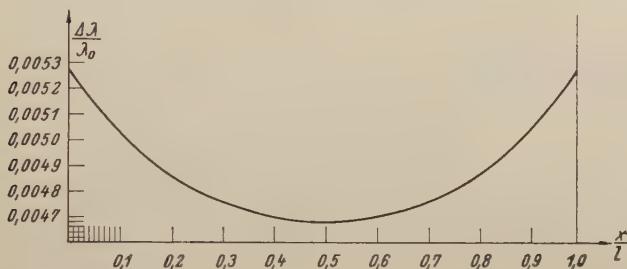


Abb. 19. Die relative Änderung der Resonanzwellenlänge eines kreiszyndrischen HR. in Abhängigkeit von der Stellung  $x/l$ , welche eine horizontale gelagerte dielektrische Platte im HR. einnimmt;  $x$  gibt den Abstand der Platte vom Zylinderboden,  $l$  die Länge des Zylinders an. Die DK. der Platte beträgt  $\varepsilon = 10$ , das Längenverhältnis der Plattendicke zur Zylinderlänge  $h/l = 0,01$ .

Zylinderlänge zu ermitteln. Um den Geltungsbereich dieser Methode zu überblicken, ist es zweckmäßig, wie folgt vorzugehen: Man geht von der elektrischen Grundschwingung eines leeren zylindrischen HR. ( $\text{DK.} = 1$ , Radius  $= R$ , Höhe  $= h$ ) aus, dessen Resonanzfrequenz  $\omega_0$  durch

$$\omega_0 = \frac{k_0}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} = \frac{y_{0,1}}{R \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \quad \left( \text{oder } \lambda_0 = \frac{2\pi}{k_0} = \frac{2\pi}{y_{0,1}} R \right)$$

gegeben ist. Ferner sei die feste Frequenz des Meßsenders mit  $\omega_s < \omega_0$  festgelegt. Um Resonanz zwischen Sender und HR. zu erreichen ( $\omega_s = \omega$ ), wird nun der HR. mit einer fingierten dielektrischen Substanz ( $\text{DK.} = \varepsilon_U$ ) voll angefüllt, so daß  $\varepsilon_U$  der Beziehung

$$\varepsilon_U k_s^2 = \varepsilon_U \varepsilon_0 \mu_0 \omega_s^2 = \left( \frac{y_{0,1}}{R} \right)^2$$

genügt. Bringt man in den HR. statt der fingierten Substanz das zu messende Dielektrikum ( $\text{DK.} = \varepsilon$ ) ein, so wird die Eigenfrequenz des HR.  $\omega_e = y_{0,1}/R \sqrt{\varepsilon \varepsilon_0 \mu_0}$  von  $\omega_s$  verschieden sein, u. zw. gilt,  $\varepsilon > \varepsilon_s$  vorausgesetzt, die Ungleichung  $\omega_e < \omega_s < \omega_0$ . Um die gewünschte Frequenzgleichheit zwischen Sender und HR. wiederherzustellen, muß man den Zylinder (im Sinne der

hier auseinandergesetzten Methode) auf eine bestimmte Länge  $l = h + \Delta l(\varepsilon)$  ausziehen; es ist dann  $\omega_s(h + \Delta l(\varepsilon)) = \omega_s$ .

Dabei ist wohl zu beachten, daß bei fest vorgegebener Sendefrequenz und Plattendicke nur für ganz bestimmte DK.-Intervalle die verlangte Frequenzgleichheit durch eine Verlängerung des Zylinders hergestellt werden kann. Eine untere Grenze wurde bereits durch die Beziehung

$$\varepsilon_U = \frac{\beta_v^2}{k_s^2} = \left( \frac{y_{0,1}}{R \varepsilon_0 \mu_0 \omega_s} \right)^2$$

gegeben. Die obere Grenze  $\varepsilon^0$  bestimmt sich aus der Eigenwertgleichung des unendlich langen Zylinders

$$\frac{1}{\varepsilon^0} \sqrt{\varepsilon^0 k_s^2 - \beta_v^2} \operatorname{tg} \sqrt{\varepsilon^0 k_s^2 - \beta_v^2} h = \sqrt{\beta_v^2 - k_s^2}. \quad (22)$$

Praktisch könnte dieser  $\varepsilon$ -Wert also erst durch unendlich langes Ausziehen des Zylinders bestimmt werden. Das hier geschilderte Verhalten wird durch die graphischen Lösungen der Eigenwertgleichung Abb. 20, 21 veranschaulicht. In diesen ist  $\varepsilon$  als Funktion von  $l/R$  mit den Parametern  $h/R$  und  $\lambda_s/R$  aufgetragen. Wie man sich leicht überlegt und aus den angeführten Diagrammen ersichtlich ist, wird der Meßbereich um so größer sein, je größer einerseits der Unterschied zwischen  $\omega_0$  und  $\omega_s$  (bzw.  $\lambda_0$  und  $\lambda_s$ ) ist, also je größer der Quotient

$$\frac{\lambda_s}{\lambda_0} = \frac{y_{0,1}}{2\pi} \frac{\lambda_s}{R}$$

wird, anderseits je kleiner die gewählten Plattendicken der zu messenden Substanzen sind.

Den in den Abb. 20, 21 angegebenen Kurven liegt eine aus der elektrischen Grundschwingung hervorgegangene Feldverteilung zugrunde. Man kann aber auch von den zylindersymmetrischen Oberschwingungen, also von der Eigenwertgleichung

$$k^2 = \frac{1}{\varepsilon} \left( \beta_v^2 - \left( \frac{n\pi}{h} \right)^2 \right) \text{ (mit } n = 1, 2 \dots \text{)}$$

ausgehen; hält man wieder die Sendefrequenz  $\omega_s$  konstant, so ergeben sich aus obiger Gleichung für jedes  $n$  ein unteres Grenzdielektrikum und aus (22) der zugehörige obere DK.-Grenzwert, wenn nicht wie früher der erste, sondern der  $n$ -te Ast der tg-Funktion berücksichtigt wird. Man kann durch Wahl von  $\omega_0$ ,  $\omega_s$ ,  $h$  immer erreichen, daß diese DK.-Intervalle so hoch liegen, daß sie praktisch zu keiner Mehrdeutigkeit in der Zuordnung  $\Delta l \rightarrow \varepsilon$  Anlaß geben. Folgendes numerisches Beispiel soll dies illustrieren:

Betrachtet man hiezu den in Abb. 20 behandelten Fall einer dielektrischen Platte mit  $h/R = 0,25$ , die in einem HR. eingebracht ist, dessen reduzierte Wellenlänge  $\lambda_0/R$  (ohne Platte)

$$\frac{\lambda_0}{R} = 2,613$$

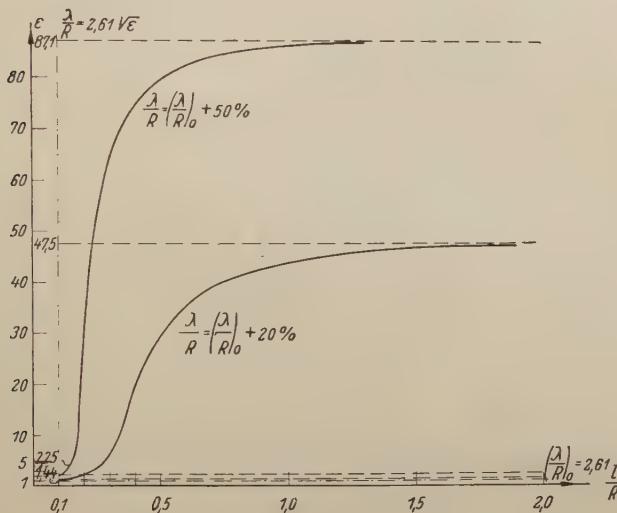


Abb. 20.

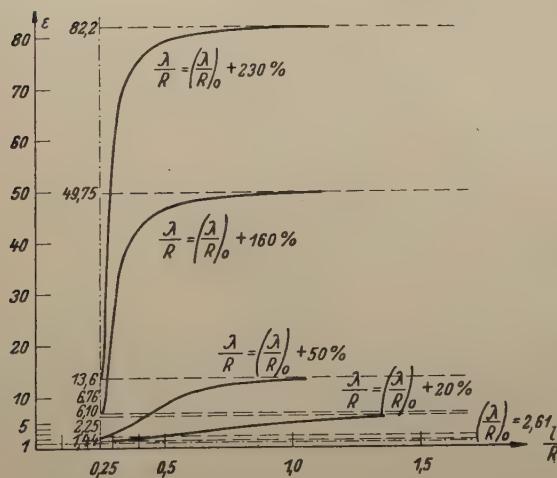


Abb. 21.

Abb. 20—21. Die DK. einer Bodenplatte in einem kreiszylindrischen HR. in Abhängigkeit von der Zylinderlänge  $l/R$ , bei festem Zylinderradius  $R$  und den Resonanzwellenlängen  $\lambda/R = \lambda_0/R + 20\%$ ,  $+ 50\%$  (Abb. 20),  $\lambda/R = \lambda_0/R + 20\%$ ,  $+ 50\%$ ,  $+ 160\%$ ,  $+ 230\%$  (Abb. 21) sowie der Plattendicke  $h/R = 0,1$  (Abb. 20),  $h/R = 0,25$  (Abb. 21) als Parameter.

beträgt. Die Wellenlänge des Meßsenders  $\lambda_s$  wird um 160 % höher als  $\lambda_0$  angenommen:

$$\frac{\lambda_s}{R} = \frac{\lambda_0}{R} + 160\% = 6,79.$$

Aus diesen Angaben erhält man den DK.-Meßbereich der Grundschwingung mit

$$\varepsilon_U = 6,7, \quad \varepsilon^0 = 47,7; \quad \varepsilon^0 - \varepsilon_U = 41,0$$

und den DK.-Meßbereich der ersten Oberschwingung zu

$$\varepsilon_U = 186, \quad \varepsilon^0 = 418; \quad \varepsilon^0 - \varepsilon_U = 232,$$

also weit über der Grenze üblicher  $\varepsilon$ -Werte.

Wie bei der DK.-Bestimmung durch Frequenzänderung wird es auch hier nützlich sein, Näherungsformeln abzuleiten, welche analog Gl. (21) gestatten, die DK. durch gemessene Größen explicite auszudrücken; z. B. liefert Gl. (16) unter der Voraussetzung

$$\varepsilon = \varepsilon_U + \Delta \varepsilon, \quad \Delta \varepsilon \ll 1$$

$$\Delta l = l - h \ll 1$$

in erster Näherung folgende Darstellung für  $\Delta \varepsilon$ :

$$\Delta \varepsilon = \frac{\varepsilon_U \dot{\gamma}_1^2 \Delta l}{k_s^2 h} \quad \text{mit } \dot{\gamma}_1^2 = \beta_v^2 - k_s^2.$$

Letztere Gleichung wird mit Vorteil bei der genauen Bestimmung der DK. einer Serie verschiedener dielektrischer Substanzen (z. B. Gläser), deren DK.-Werte nicht wesentlich voneinander abweichen, anzuwenden sein. Die Meßanordnung ist dabei derart zu treffen, daß die kleinste DK. der Serie gerade etwas größer als  $\varepsilon_U$  ist. Auf andere leicht abzuleitende Näherungsformeln soll hier nicht näher eingegangen werden. Für überschlägige Messungen innerhalb großer DK.-Intervalle empfiehlt es sich jedoch, eine direkte Eichung in  $\varepsilon$ -Werten am HR. vorzunehmen.

### Literatur.

- [1] E. Ledinegg, Naturwissenschaften **31**, 1943, Heft 47/48.
- [2] E. Ledinegg, Ingenieurarchiv, Störungsrechnung elektromagnetischer Hohlräume etc. (Im Erscheinen.)
- [3] E. Ledinegg, ibid., Über die Bestimmung der Permeabilität von plattenförmigen Materialien etc. (Im Erscheinen.)
- [4] E. Ledinegg, Annalen der Physik, 5. Folge, **41**, 1942, 537.

# Neue Ergebnisse der Margulesschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken.

Von  
**Alois Musil**, Graz.

(Aus dem Institut für anorg. und analyt. Chemie der Universität.)

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 21. April 1948.)

## 1. Problemstellung.

In Weiterführung früherer Veröffentlichungen<sup>1)</sup>, welche die Grundlagen einer Aktivitätstheorie der Nichtelektrolyte behandelten, werden in vorliegender Arbeit neue Ergebnisse der Margulesschen Beziehungen zwischen den Partialdrucken gebracht und diese Beziehungen auf die Aktivitäten und Aktivitätskoeffizienten binärer Mischphasen übertragen. Im besonderen werden unter Heranziehung der „Grenzlöslichkeiten“ Formeln für die Dampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische aufgestellt, welche eine rechnerische Zerlegung der leicht meßbaren *Total-Dampfdruckkurve* eines binären Flüssigkeitsgemisches in die beiden *Partial-Dampfdruckkurven* und damit die Berechnung der thermodynamischen Aktivitäten der beiden Mischungsbestandteile gestatten.

## 2. Dampfspannung und Aktivität.

Auf die Bedeutung der Partialdruckkurven für die Erforschung der Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische haben zahlreiche Forscher nachdrücklich hingewiesen. In der Einleitung der klassischen Arbeit über Dampfdruckkurven binärer Gemische von Zawidzki<sup>2)</sup> steht der Satz: „Leider ist die Methode des osmotischen Druckes meistenteils nur auf verdünnte Lösungen anwendbar. Bei der Betrachtung konzentrierter und überhaupt irgendwelcher Lösungen müssen wir andere Hilfsgrößen ermitteln, die für das chemische Potential des fraglichen Stoffes maßgebend sind. Für Flüssigkeitsgemische bietet sich uns eine Größe im Partialdruck ihrer Bestandteile.“

<sup>1)</sup> Vgl. A. Musil, Österr. Chem. Ztg. **42**, 371—381, 395—406 (1939); **44**, 125—138 (1941); Wiener Chem. Ztg. **45**, 217—234 (1942).

<sup>2)</sup> I. von Zawidzki, Z. physik. Chem. **35**, 129 (1900).

Mit diesen Worten sind die Probleme in ihrer ganzen Breite aufgerollt. Die Verdampfung von flüssigen Mischungen bietet nun nicht nur an und für sich ein großes theoretisches und praktisches Interesse, sondern sie kann auch zur Ermittlung der Aktivitäten der Komponenten in der flüssigen Mischung herangezogen werden, denn im Verdampfungsgleichgewicht muß die Aktivität der flüssigen Komponente, nämlich  $\text{II}a_1$ , gleich groß der Aktivität ihres Dampfes, nämlich  $\text{I}a_1$ , sein und es muß gelten:

$$\text{II}a_1 = \text{I}a_1 = \frac{p_1}{p_{1,0}}, \quad (1)$$

wenn  $p_1$  den partiellen Dampfdruck und  $p_{1,0}$  den Dampfdruck der reinen Komponente 1 bedeutet. Nach diesen Hinweisen ist es verständlich, daß die partiellen Dampfspannungen die erste Rolle bei der zahlenmäßigen Ermittlung der Aktivitäten der Lösungskomponenten (in der flüssigen Phase) organischer und metallischer Zweistoffsysteme spielen. (Bei letzteren noch die EMK-Messungen.) Die Handhaben für eine thermodynamische Verknüpfung der Aktivitäten flüssiger Komponenten mit anderen charakteristischen und empirisch feststehenden Eigenschaften dieser Komponenten geben uns auf Grund der Gl. (1) die experimentell ermittelten partiellen Dampfspannungen der Zweistoffsysteme im Verein mit der integrierten *Duhem-Margulesschen Differentialgleichung*.

### 3. Die Duhem-Margulessche Differentialgleichung.

Anschließend an *Helmholtz'* Ideen hat *Duhem*<sup>3)</sup> als erster eine vollkommene thermodynamische Theorie der Dampfdrücke binärer Gemische entwickelt<sup>4)</sup>. *Margules*<sup>5)</sup> hat die *Duhemschen* Betrachtungen in eine der experimentellen Prüfung zugängliche Form gebracht. Die von *Margules* abgeleitete Beziehung zwischen den Partialdrucken lautet:

$$\frac{d \ln p_1}{d \ln x} = \frac{d \ln p_2}{d \ln (1-x)}, \quad (2)$$

wo  $p_1$  und  $p_2$  die Partialdrücke,  $x$  und  $(1-x)$  die Gehalte der flüssigen Phase in Molbrüchen sind. Diese Gleichung wird unter der Voraussetzung der Gültigkeit der Gasgesetze in der Dampfphase und unter der Voraussetzung abgeleitet, daß keine Dämpfe vorliegen, welche *Assoziations-*, bzw. *Dissoziationserscheinungen* zeigen (z. B. Essigsäure). Über den Molekularzustand der Flüssigkeiten ist *keine* Voraussetzung gemacht.

Die *Duhem-Margulessche Differentialgleichung* ergibt sich aus der Anwendung der allgemeinen Differentialgleichung für

<sup>3)</sup> *Duhem*, Potential Thermodynamique, Paris, 1886.

<sup>4)</sup> *Duhem*, Compt. rend. **102**, 1449 (1886).

<sup>5)</sup> *Margules*, S.-B. Akad. Wiss. Wien (2), **104**, 1243 (1895).

zwei koexistierende Phasen binärer Gemische. Diese Gleichung ist rein *thermodynamischen* Charakters, und somit ist es auch der Schluß über den Zusammenhang der beiden Partialdruckkurven, wie er in der *Duhem-Margulesschen* Differentialgleichung eben zum Ausdruck kommt. Diese Gleichung kann man auch auf die vorliegende Form bringen:

$$\frac{d \ln a_1}{d \ln x} = \frac{d \ln a_2}{d \ln (1-x)}. \quad (3)$$

Diese *Lewissche* Formulierung (3) gilt nach Gl. (1) gleichzeitig für die dampfförmige Phase I und die flüssige Phase II, und im Verdampfungsgleichgewicht kommen wir daher zu einer für unsere Betrachtungen grundlegenden Beziehung zwischen den Aktivitäten (in der dampfförmigen und flüssigen Phase) und den Molenbrüchen:

$$\frac{d \ln {}_1 a_1}{d \ln x} = \frac{d \ln {}_1 a_1}{d \ln x} = \frac{d \ln {}_1 a_2}{d \ln (1-x)} = \frac{d \ln {}_1 a_2}{d \ln (1-x)}. \quad (4)$$

Die obigen Gleichungen (2) und (3) kann man auch auf die folgende Form bringen:

$$\text{oder } x \cdot \left( \frac{d \ln p_1}{d x} \right)_{P, T} = (1-x) \cdot \left( \frac{d \ln p_2}{d(1-x)} \right)_{P, T} \quad (5)$$

$$x \cdot \left( \frac{d \ln a_1}{d x} \right)_{P, T} = (1-x) \cdot \left( \frac{d \ln a_2}{d(1-x)} \right)_{P, T}$$

Nach Gl. (5) besteht also zwischen den Partialdrucken (Aktivitäten) und der Zusammensetzung einer Mischung (ausgedrückt durch den Molenbruch in der flüssigen Phase) ein einfacher differentialer Zusammenhang, u. zw. stehen die logarithmischen Neigungen der Partialdruck-(Aktivitäts-)Kurven (in Abhängigkeit von den dazugehörigen Molenbrüchen) im Verhältnis der Molenbrüche selbst. Es genügt also im Prinzip, den Verlauf der Partialdruck-(Aktivitäts-)Kurve einer Komponente experimentell zu ermitteln, derjenige der zweiten läßt sich mittels der *Duhem-Margulesschen* Gleichung entweder rechnerisch oder graphisch ermitteln.

Zwischen den partiellen, molaren Größen der einzelnen Bestandteile in einer binären Mischphase (den partiellen Molvolumina, den partiellen Mischungswärmern und Entropien usw.) bestehen der *Duhem-Margulesschen* Gleichung zufolge ganz analoge Differentialbeziehungen. Die *Duhem-Margulessche* Gleichung stellt in der Thermodynamik binärer Gemische eine sehr allgemeine Gesetzmäßigkeit dar und wurde unabhängig voneinander zuerst von *Duhem* und *Margules* und später von einer ganzen Anzahl anderer Autoren (*Gahl*, *Lehfeldt*, *Dolezalek* und *Luther*) auf den verschiedensten Wegen abgeleitet. Wir

bemerken noch, daß die Gleichungen (2) bis (5) bei *konstanter* Temperatur gelten. Als Molekulargewicht der Komponenten ist hier für den Molenbruch dasjenige in der Gasphase maßgebend.

#### 4. „Auflösung“ der Duhem-Margulesschen Differentialgleichung.

Nach den eben gegebenen Ausführungen sind also in Gemischen die Partialdampfdrücke der unmittelbare Ausdruck des Molekularzustandes und der gegenseitigen Beeinflussung der Komponenten, und daraus erhält die große Wichtigkeit der Kenntnis *partieller* Dampfspannungen für die Erforschung der Konstitution binärer Flüssigkeitsgemische. Da nun die Funktionsformen der Abhängigkeit der *Partialdrücke* von der Zusammensetzung und nach den obigen Gleichungen auch die Funktionsformen für die Aktivitäten, Aktivitätskoeffizienten und für die mit ihnen zusammenhängenden einzelnen thermodynamischen Bestimmungsstücke (chemisches Potential, osmotischer Druck usw.) nicht mit genügender Bestimmtheit theoretisch vorausgesagt werden können, darf man weiterhin nach möglichst anpassungsfähigen Interpolationsformeln fragen, da nach *van Laar*<sup>6)</sup> die *Duhem-Margulessche* Gleichung sich für die Auffindung von Integralkurven nicht eignet. *V. Fischer*<sup>7)</sup> hat gezeigt, daß die Gleichung von *Duhem-Margules* als Sonderfall eines allgemeinen, für ein Gemisch aus beliebig vielen Bestandteilen sich ergebenden Ausdruckes durch unendlich viele Funktionen der Konzentrationen erfüllt ist. Eine der unendlich vielen Möglichkeiten, der *Duhem-Margulesschen* Gleichung zu entsprechen, ist die bekannte Entwicklung nach Potenzreihen von *Margules*, wobei die *Margulesschen* Funktionen nachgewiesenermaßen nicht nur die Partialdampfdrücke binärer Systeme bei einer Temperatur darstellen, also die isothermen Partialdruckkurven, wie *Zawidzki*<sup>2)</sup> nachgewiesen hat, sondern auch die Partialdrücke der Komponenten eines Systems bei konstantem Druck, etwa beim jeweiligen Siedepunkt unter Atmosphärendruck, wie *M. A. Rosanoff* und *C. W. Easley*<sup>8)</sup> gezeigt haben. Die *Margulesschen* Funktionen gelten nach den genannten Autoren also sowohl für *isotherme* als auch *isopiastische* Dampfdruckkurven.

*M. Margules*<sup>5)</sup> hat als „Auflösung“ der *Duhem-Margulesschen* Differentialgleichung folgende Reihentwicklungen vorgeschlagen:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{1,0} \cdot x_1^{\alpha_0} \cdot e^{\alpha_1 x_2 + \frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3 + \dots} \\ p_2 &= p_{2,0} \cdot x_2^{\beta_0} \cdot e^{\beta_1 x_1 + \frac{\beta_2}{2} \cdot x_1^2 + \frac{\beta_3}{3} \cdot x_1^3 + \dots} \end{aligned} \quad (6)$$

<sup>6)</sup> *J. J. van Laar*, Z. physik. Chem. **72**, 723 (1910).

<sup>7)</sup> *V. Fischer*, Ann. d. Phys. [5], **32**, 347 (1938).

<sup>8)</sup> *M. A. Rosanoff* u. *C. W. Easley*, Z. physik. Chem. **68**, 641 (1910).

Hier bedeuten  $\alpha$  und  $\beta$  Konstante, zwischen denen zufolge der Differentialgleichung (2) folgende Beziehungen bestehen:

$$\beta_0 = \alpha_0 - \alpha_1, \quad \beta_1 = -\alpha_1, \quad \beta_2 = \alpha_2 + \alpha_3, \quad \beta_3 = -\alpha_3. \quad (7)$$

Weitere Beziehungen zwischen diesen Konstanten ergeben sich, wenn man die beiderseitigen Randbedingungen des Problems einführt. Unter Voraussetzung der Gültigkeit des Raoult'schen Gesetzes, nach dem die Erniedrigung des Partialdruckes beiderseits in sehr verdünnten Lösungen (d. h. in unmittelbarer Nähe der Grenzen  $x_1 = 0$  und  $x_1 = 1$ ) normal angenommen ist, folgen die weiteren Konstantenbeziehungen:

$$\alpha_0 = \beta_0 = 1 \text{ und } \alpha_1 = \beta_1 = 0. \quad (7')$$

Setzt man die Konstantenbeziehungen (7) und (7') in die ursprünglichen Margulesschen Funktionen (6) ein, so nehmen die experimentell zu prüfenden Gleichungen folgende Gestalt an:

$$\begin{aligned} p_1 &= p_{1,0} \cdot x_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3} \\ p_2 &= p_{2,0} \cdot x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \cdot x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1^3} \end{aligned} \quad (8)$$

In dem simultanen Gleichungssystem (8) gibt es nur mehr die Konstanten  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  als Unbekannte, deren exakte und rasche Berechnung die Grundvoraussetzung für den Aufbau unserer ganzen Mischungstheorie ist und auf deren physikalische Bedeutung wir im späteren eingehen. Wir bezeichnen die Größen  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  als Wechselwirkungsgrößen, d. h. als Größen, welche nicht einseitig einer Komponente zugeordnet werden dürfen. Sie stellen vielmehr Größen dar, die auf Wechselwirkung der Lösungskomponenten zurückgeführt werden müssen. Mit Rücksicht auf die Gleichungen (1) und (4) folgen aus der Margulesschen Entwicklung nach Potenzreihen, nämlich den Gleichungen (8), unmittelbar Aktivitätsgleichungen, welche die Aktivitäten der flüssigen Komponenten als Funktion der Margulesschen „Wechselwirkungsgrößen“ und der Molenbrüche darstellen:

$$\begin{aligned} \frac{p_1}{p_{1,0}} &= {}_1 a_1 = \boxed{{}_1 a_1 = x_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3}} \\ \frac{p_2}{p_{2,0}} &= {}_1 a_2 = \boxed{{}_1 a_2 = x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \cdot x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1^3}} \end{aligned} \quad (9)$$

## 5. Die Aktivitätsgrundgleichungen.

In früheren Arbeiten<sup>9)</sup> haben wir in Grundzügen eine Aktivitätstheorie der nichtidealen Mischungen unter Heranziehung

<sup>9)</sup> Vgl. A. Musil, Österr. Chem. Ztg. **44**, 125 (1941) u. Wiener Chem. Ztg. **45**, 217 (1942).

von Aktivitätsgrundgleichungen entwickelt. Zur Aufstellung dieser Gleichungen führten uns in gedrängter Darstellung folgende Betrachtungen und Berechnungen:

Die ursprüngliche *Lewissche* Definition der Aktivität, nämlich

$$\text{II}\mu_1 - \text{II}\mu_{1,0} = RT \cdot \ln \text{II}a_1 \quad *)$$

oder (unter Hinweglassung des Phasenindex II)

$$\mu_1 - \mu_{1,0} = \bar{F}_1 - F_{1,0} = \Delta \bar{F}_1 = RT \cdot \ln a_1 = RT \cdot \ln x_1 \cdot f_1 \quad *)$$

lässt sich nach Umgestaltung

$$a_1 = e^{\frac{\mu_1 - \mu_{1,0}}{RT}} = e^{\frac{\Delta \bar{F}_1}{RT}} = e^{\frac{\Delta \bar{W}_1 - T \cdot \Delta \bar{S}_1}{RT}} \quad *)$$

und mit Rücksicht darauf, daß  $e^{-\ln x_1} = \frac{1}{x_1}$  ist, schließlich auf die folgende, im Hinblick auf die „ideale Mischungsentropie“ ( $\Delta \bar{S}_{1,i} = -R \cdot \ln x_i$ ) zweckdienlichste Form bringen (mit Phasenindex II):

$$\text{II}a_1 = x_1 \cdot e^{\frac{\Delta \bar{W}_1 - T \cdot \Delta \bar{S}_1}{RT} - \ln x_1} \quad \text{II}a_2 = x_2 \cdot e^{\frac{\Delta \bar{W}_2 - T \cdot \Delta \bar{S}_2}{RT} - \ln x_2}. \quad (10)*$$

Durch Verknüpfung der Gleichungen (9) und (10) folgt unmittelbar:

$$\frac{p_1}{p_{1,0}} = \text{I}a_1 = \text{II}a_1 = x_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3} = x_1 \cdot e^{\frac{\Delta \bar{W}_1 - T \cdot \Delta \bar{S}_1}{RT} - \ln x_1} \quad (11)*$$

$$\frac{p_2}{p_{2,0}} = \text{I}a_2 = \text{II}a_2 = x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \cdot x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1^3} = x_2 \cdot e^{\frac{\Delta \bar{W}_2 - T \cdot \Delta \bar{S}_2}{RT} - \ln x_2}$$

Aus dem simultanen Gleichungssystem (11) folgen schließlich die für unsere theoretischen Betrachtungen und weiteren Berechnungen grundlegenden Aktivitätsgleichungen:

$\begin{aligned} \ln \frac{\text{II}a_1}{x_1} &= \ln \text{II}f_1 = \frac{\Delta \bar{W}_1 - T \cdot \Delta \bar{S}_1}{RT} - \ln x_1 = \\ &= \frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3 \end{aligned}$
$\begin{aligned} \ln \frac{\text{II}a_2}{x_2} &= \ln \text{II}f_2 = \frac{\Delta \bar{W}_2 - T \cdot \Delta \bar{S}_2}{RT} - \ln x_2 = \\ &= \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \cdot x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1^3 \end{aligned}$

(12)\*

\*)  $\text{II}\mu_1$  ist das chemische Potential (oder die partielle molare freie Enthalpie) eines aus neutralen Molekülen bestehenden Stoffes 1, der sich in der Phase II befindet, pro Mol auf die reale Lösung (Stoffmischung) bezogen;  $\text{II}\mu_{1,0}$  ist das

Mit diesen Grundgleichungen ist ein zahlenmäßig faßbarer Zusammenhang der partiellen molaren freien Enthalpie-Änderungen ( $\Delta F_1$ ,  $\Delta F_2$ ), bzw. der partiellen molaren Mischenthalpie- $(\Delta \bar{W}_1, \Delta \bar{W}_2)$  und Mischentropie-Änderungen ( $\Delta S_1$ ,  $\Delta S_2$ ) in binären, flüssigen (Index II) Gemischen mit den aus Dampfdruckmessungen (Index I) berechenbaren Wechselwirkungsgrößen aufgezeigt. Dieser Zusammenhang ermöglicht die numerische Berechnung der Aktivitäten ( $\text{II}a_1, \text{II}a_2$ ), der Aktivitätskoeffizienten ( $\text{II}f_1, \text{II}f_2$ ) beider flüssigen Komponenten im gesamten Mischungsgebiet sowie der mit diesen Größen zusammenhängenden thermodynamischen Funktionen (z. B. der Wärmeeffekte von Gemischen, der freien Enthalpie und durch Differenzbildung der Mischentropie) in einfacher geschlossener Form als Funktion der Zusammensetzung ( $x_1, x_2$ ) der flüssigen Phase bei konstanter Temperatur.

Das wesentlich Neue an unserer Theorie ist die Möglichkeit einer Berechnung der freien Enthalpie  $\Delta F$  aus den Wechselwirkungsgrößen  $a_2$  und  $a_3$ , wobei bekanntlich die freie Enthalpie  $\Delta F$  die eindeutig charakterisierende Zustandsgröße von Mischsystemen darstellt. Diese Berechnung läuft nach dem obigen auf die Kenntnis der Wechselwirkungsgrößen  $a_2$  und  $a_3$  hinaus. Dadurch gewinnen die Berechnungsmethoden dieser Hilfsgrößen  $a_2$  und  $a_3$  aus den leicht meßbaren Total-Dampfdruckkurven immer mehr an Bedeutung. Im besonderen ist die möglichst genaue (und dabei rasche) Ermittlung und Kenntnis dieser Wechselwirkungsgrößen  $a_2$  und  $a_3$  die Grundvoraussetzung für unsere ganze Mischungstheorie, und in einer folgenden Arbeit bringen wir daher die von uns gefundenen raschen und dabei exakten Ermittlungsmethoden dieser Größen. Aus der so be-

---

thermodynamische Potential pro Mol der reinen Lösungskomponente (in derselben Phase II) auf irgendeinen Normalzustand bezogen.

$\text{II}a_1$  ist die Aktivität des Stoffes 1 in der Phase II.

$\Delta \bar{F}_1 (= \bar{F}_1 - F_{1,0})$  ist die Änderung der partiellen molaren freien Enthalpie  $F_1$  der ersten Komponente beim Übergang vom reinen flüssigen Zustand ( $F_{1,0}$ ) in den der Mischung mit dem Molenbruch  $x_1$ .

$\Delta \bar{W}_1$ , bzw.  $\Delta \bar{S}_1$  ist die Änderung der partiellen molaren Mischenthalpie bzw. Mischentropie beim Übergang vom reinen flüssigen Zustand in den der Mischung.

$f_1$  ist der Aktivitätskoeffizient, und die Aktivität  $a_1 (= x_1 \cdot f_1)$  ist als das Produkt aus Konzentration und Aktivitätskoeffizient definiert und bis auf eine multiplikative Konstante unbestimmt, wie die thermodynamische Diskussion ergibt, d. h. die Normierung der Aktivitätskoeffizienten kann, wie wir bereits in früheren Arbeiten<sup>9)</sup> gezeigt haben, verschieden erfolgen.

Ganz analoge Beziehungen gelten für die zweite Lösungskomponente.

rechneten freien Enthalpie  $\Delta F$  und aus der experimentell ermittelten Mischenthalpie  $\Delta W$  (negative Mischungswärme) berechnet sich nach dem 2. Hauptsatz  $\Delta F = \Delta W - T \cdot \Delta S$  die für die Theorie der Mischsysteme so wichtige Mischentropie  $\Delta S$ .

Auf diese Verhältnisse gehen wir in späteren Arbeiten ausführlich ein, in denen erstmalig die Wärmeeffekte von Gemischen und die osmotischen Effekte zahlenmäßig in einen rein *energetischen* und einen rein *entropischen* Anteil zerlegt erscheinen. Hierzu wird der *allgemeine* Aktivitätskoeffizient eines Bestandteiles aufgespalten in einen *energetischen* und einen *entropischen* Anteil. Die experimentelle Erfassung dieser Anteile wird aufgezeigt, um ihre Deutung aus den Eigenschaften der Mischungsbestandteile zu ermöglichen.

Diese bei den niedermolekularen organischen Mischungen gewonnenen Erkenntnisse und Berechnungen werden auf die homogenen flüssigen *Metall-Mischungen* und *Salzschmelzen* übertragen. Die Thermodynamik der Lösungen *hochmolekularer* Substanzen wird ebenfalls auf den obigen Grundlagen aufgebaut.

## 6. Das „Verhalten an den Grenzen“ und die „Wechselwirkung im Mittelgebiet“.

Wir geben im folgenden eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse unserer Untersuchungen auf diesem Gebiet, um die Grundlagen zu schaffen, auf denen wir in einer Reihe späterer Veröffentlichungen aufzubauen. Aus dem für die „Wechselwirkung im Mittelgebiet“ zuständigen *Duhem-Marguleschen „Gesetz“*

$$\begin{aligned} a_1 &= x_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2^3} \\ a_2 &= x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} \cdot x_1^2 - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1^3} \end{aligned} \quad (13)$$

ergibt sich in früheren Arbeiten<sup>9)</sup> durch eine geeignete Interpretation des „Verhaltens an den Grenzen“

1. das *Raoult'sche Gesetz* ( $a_1 = x_1$ ,  $a_2 = x_2$ ), gültig: a) für die in überwiegender Menge vorhandene Komponente 1 in allen verdünnten Lösungen, b) für beide Komponenten 1 und 2 von „idealen“ konzentrierten Lösungen;

2. das *Henry'sche „Gesetz“* ( $a_1 = k_1 \cdot x_1$ ,  $a_2 = k_2 \cdot x_2$ ), gültig: in den Fällen a) für die in geringer Konzentration vorhandene Komponente 2, wobei dieser Bestandteil 2 beliebig stark vom *Raoult'schen Gesetz* abweichen kann.

Weiters ergibt sich die Identität der Absorptionskonstanten ( $k_1, k_2$ ) des *Henry'schen Gesetzes* mit den Grenzwerten  $f_1^0$  und  $f_2^0$  der Aktivitätskoeffizienten (für  $x_1 = 0, x_2 = 1$ , bzw.  $x_2 = 0, x_1 = 1$ )

oder den „Grenzsteigungen“ ( $\operatorname{tg} \varphi_1, \operatorname{tg} \varphi_2$ ) der Aktivitäts-Konzentrationskurven:

$$\ln k_1 \equiv \ln f_1^0 \equiv \ln \operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \quad (14)$$

$$\ln k_2 \equiv \ln f_2^0 \equiv \ln \operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} - \frac{\alpha_3}{3} = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}$$

Das *Henry'sche Gesetz* selbst nimmt dann die Form an:

$$a_1 = x_1 \cdot k_1 \equiv x_1 \cdot f_1^0 = x_1 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}} \quad (15)$$

$$a_2 = x_2 \cdot k_2 \equiv x_2 \cdot f_2^0 = x_2 \cdot e^{\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}}.$$

Diese Interpretation wird durch die Abb. 1 und 2 veranschaulicht, in denen die Diagonalen die unter  $45^\circ$  verlaufenden *Raoult'schen Geraden* sind.

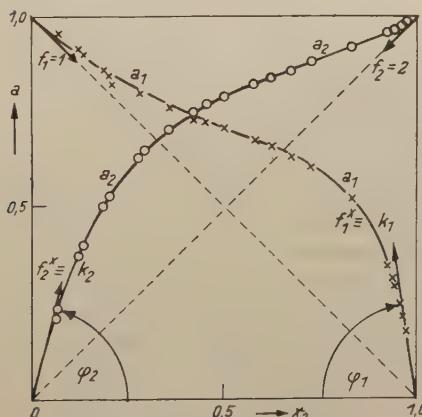


Abb. 1. Aktivitäts-Konzentrationskurven von Aceton (1) - Schwefelkohlenstoff (2) - Mischungen bei  $35,17^\circ\text{C}$ .

Die in diesen Abbildungen eingeziehenen Tangenten  $f_1 = 1$  und  $f_2 = 1$  geben den Gültigkeitsbereich des *Raoult'schen Gesetzes*, und die „Grenzsteigungen“ der Aktivitäts-Konzentrationskurven  $f_1^0 \equiv k_1 (= \operatorname{tg} \varphi_1)$  und  $f_2^0 \equiv k_2 (= \operatorname{tg} \varphi_2)$  den des *Henry'schen Gesetzes* an. Man sieht, welch untergeordnete Rolle eigentlich dem in der Literatur so oft mit mehr Unrecht als Recht angewandten *Raoult'schen Gesetz* in der Theorie der konz. Lösungen zukommt. Um das „Mittelgebiet“ auszufüllen, muß man empirische Aktivitätsbestimmungen zu Hilfe nehmen. Sie ergeben, nach Zawidzki<sup>2)</sup>, die Kurven der Abb. 1 und 2 (die aus gemessenen Partialdrücken entnommen und hier auf Aktivitäten umgerechnet sind). Aus dem *Henry'schen Gesetz* in der Formulierung (14,

bzw. 15) ersieht man besonders klar, daß  $\frac{\alpha_3}{3}$ , bzw.  $\frac{\alpha_3}{6}$  im wesentlichen das Maß für die Unsymmetrie der Partialdruck-(Aktivitäts-)Kurven darstellt; für  $\alpha_3 = 0$  herrscht volle Symmetrie.

Die über das gesamte Mischungsgebiet gültigen Gleichungen (12), bzw. (13) ergeben nun die Rechenansätze für eine Theorie der Aktivitäten von flüssigen Gemischen, die über die unmittelbare

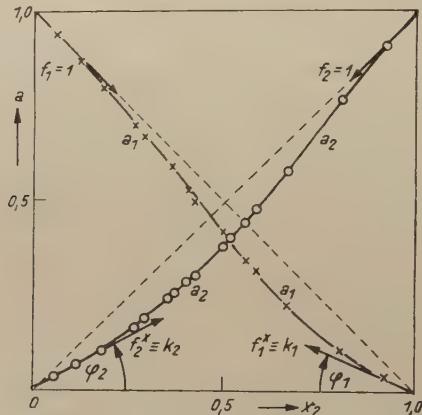


Abb. 2. Aktivitäts-Konzentrationskurven von Aceton(1)-Chloroform(2)-Mischungen bei 35,17°C.

Nähe der Grenzen  $x_2 = 0$  (reiner Stoff 1) und  $x_1 = 0$  (reiner Stoff 2) hinausreicht. Eine solche Theorie ist nach Schottky und Wagner<sup>10)</sup> bisher in umfassenderer Weise für die Wechselwirkung gelöster Stoffe im Mittelgebiet nicht gegeben worden.

Daß die obigen Gleichungen aber nicht nur einen die Erscheinungen recht handlich erfassenden *Rechenformalismus* darstellen, sondern darüber hinaus auch einen „physikalischen Sinn“ haben, indem sie ableitungsgemäß die Wechselwirkung zwischen Gelöstem und Lösungsmittel zum zahlenmäßigen Ausdruck bringen, haben wir in den zitierten Arbeiten<sup>9)</sup> gezeigt. Insbesondere ergibt obige Interpretation die *physikalische Bedeutung* der Größen  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$ , bzw. ihrer Summen  $\left(\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}, \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}\right)$ . Nach den Gl. (14) und (15) haben nämlich

die „Grenz-Aktivitätskoeffizienten“ ( $f_1^0, f_2^0$ ), welche gleichzeitig die Konstanten ( $k_1, k_2$ ) des Henryschen Gesetzes darstellen, die physikalische Bedeutung von „relativen Verteilungs-, resp. Löslichkeitskoeffizienten“, durch deren Größe und Vorzeichen der Charakter der Partialdruck- und somit auch der

<sup>10)</sup> W. Schottky u. C. Wagner, Thermodynamik, Berlin 1929, Springer, S. 363.

Aktivitätskurven vollkommen bestimmt wird. Beim Studium der Abhängigkeit der  $\alpha$ -Werte vom chemischen Bau der Mischungspartner haben wir auch gefunden, daß die  $\alpha$ -Werte selbst keinen durchsichtigen Zusammenhang mit dem Molekülbau aufweisen, daß hingegen die beiden für die Henryschen Konstanten eines Stoffpaars maßgebenden Summen,  $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} (= \ln f_1^0)$  und  $\frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} (= \ln f_2^0)$ , ein viel übersichtlicheres Verhalten erkennen lassen.

### 7. Die Aktivitäten als Funktion der „Grenz-Aktivitätskoeffizienten“.

Aus all diesen Erwägungen heraus ergibt sich die Notwendigkeit, die Aktivitäten der Bestandteile von Zweistoffsystemen bei konstanter Temperatur auf die Grenzwerte  $f_1^0$  und  $f_2^0$  der Aktivitätskoeffizienten (für  $x_1 = 0$ ,  $x_2 = 1$ , bzw.  $x_2 = 0$ ,  $x_1 = 1$ ), d. h. auf die Konstanten des Henryschen Gesetzes für den jeweils verdünnt gelösten Bestandteil zurückzuführen. Die Aktivitätskoeffizienten im „Mittelgebiet“ als Funktionen der „Wechselwirkungsgrößen“  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  [Gl. (12)] lassen sich im Hinblick auf die Gleichung (14) durch folgende Transformationsgleichungen über das gesamte Mischungsgebiet als Funktionen der „Grenz-Aktivitätskoeffizienten“  $f_1^0$  und  $f_2^0$ , d. h. als Funktionen der gegenseitigen Löslichkeiten der beiden Stoffe im „Grenzgebiet“ darstellen:

$$\begin{aligned}\ln f_1 &= \left[ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2 \right] \cdot x_2^2 = \left[ \left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \right) \cdot (1 - 2x_1) + \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} \right) \cdot 2x_1 \right] \cdot x_2^2 = \\ &= [\ln f_1^0 \cdot (1 - 2x_1) + \ln f_2^0 \cdot 2x_1] \cdot x_2^2 \\ \ln f_2 &= \left[ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1 \right] \cdot x_1^2 = \left[ \left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6} \right) \cdot (1 - 2x_2) + \right. \\ &\quad \left. + \left( \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \right) \cdot 2x_2 \right] \cdot x_1^2 = \\ &= [\ln f_2^0 \cdot (1 - 2x_2) + \ln f_1^0 \cdot 2x_2] \cdot x_1^2\end{aligned}\tag{16}$$

Die in den beiden rechten Termen der Gl. (16) sich bereits abzeichnende „Spiegelbildsymmetrie“ der Konzentrationsverknüpfungen kommt durch eine weitere Transformation der Konzentration dieser Terme zum sinnfälligen Ausdruck. Setzen wir nämlich

$$x_1 = \frac{1+m}{2} \text{ und } x_2 = \frac{1-m}{2} \left( \text{für } x_1 = x_2 = \frac{1}{2} \text{ wird also } m = 0 \right), \quad (17)$$

so folgt ein spiegelbildsymmetrischer Verlauf der *Konzentrationsverknüpfungen* in den Aktivitätsformeln (16):

$$\begin{aligned} (1 - 2x_1) \cdot x_2^2 &= -m \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 = a(m); \quad 2x_1 x_2^2 = (1+m). \\ &\cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 = b(m) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} (1 - 2x_2) \cdot x_1^2 &= +m \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 = c(m); \quad 2x_2 x_1^2 = (1-m). \\ &\cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 = d(m) \end{aligned}$$

Die Gleichungen (16) selber nehmen dann folgende Form an:

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \left[ \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_2 \right] \cdot x_2^2 = -m \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_1^0 + (1+m) \cdot \\ &\cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_2^0 = \\ &= a(m) \cdot \ln f_1^0 + b(m) \cdot \ln f_2^0 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\begin{aligned} \ln f_2 &= \left[ \frac{\alpha_2 + \alpha_3}{2} - \frac{\alpha_3}{3} \cdot x_1 \right] \cdot x_1^2 = +m \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_2^0 + \\ &+ (1-m) \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 \cdot \ln f_1^0 = \\ &= d(m) \cdot \ln f_1^0 + c(m) \cdot \ln f_2^0 \end{aligned}$$

Für Aktivitätskurven, die vollkommen *symmetrisch* gegen die Mittelordinate ( $x_1 = x_2 = \frac{1}{2}$ ) verlaufen, d. h. für  $f_1^0 = f_2^0$  oder  $\alpha_3 = 0$  [vgl. auch Gl. (14)] folgt dann:

$$\begin{aligned} \ln f_1 &= \frac{\alpha_2}{2} \cdot x_2^2 = \frac{\alpha_2}{2} \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 = \ln f_1^0 \cdot \left[ -m \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 + \right. \\ &\left. + (1+m) \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \right] = \\ &= \ln f_1^0 \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \end{aligned} \quad (20)$$

$$\begin{aligned} \ln f_2 &= \frac{\alpha_2}{2} \cdot x_1^2 = \frac{\alpha_2}{2} \cdot \binom{1+m}{2}^2 = \ln f_1^0 \cdot \left[ + m \cdot \binom{1+m}{2}^2 + \right. \\ &\quad \left. + (1-m) \cdot \binom{1+m}{2}^2 \right] = \\ &= \ln f_1^0 \cdot \binom{1+m}{2}^2 \end{aligned} \quad (20)$$

Die Einführung der „Grenz-Aktivitätskoeffizienten“  $f_1^0$  und  $f_2^0$  an Stelle der ursprünglich aufscheinenden „Wechselwirkungsgrößen“  $\alpha_2$  und  $\alpha_3$  in die Aktivitätsformeln (12) führt also zu einem spiegelbildsymmetrischen Verlauf der *Konzentrationsverknüpfungen* in den allgemeinen Aktivitätsformeln (19), der in einen spiegelbildsymmetrischen Verlauf der *Aktivitätskurven* selber übergeht in dem Spezialfalle (20), wo  $f_1^0 = f_2^0$  oder  $\alpha_3 = 0$  wird.

Zusammenfassend lassen sich also die Aktivitäten der Bestandteile von binären Flüssigkeitsgemischen bei konstanter Temperatur auf die Grenzwerte  $f_1^0$  und  $f_2^0$  der Aktivitätskoeffizienten  $\left[ \ln f_1^0 = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{3}, \ln f_2^0 = \frac{\alpha_2}{2} + \frac{\alpha_3}{6}, \text{ vgl. Gl. (14)} \right]$  zurückführen;  $f_1^0$  und  $f_2^0$  stellen gleichzeitig die Konstanten des *Henry'schen Gesetzes* für den jeweils verdünnt gelösten Bestandteil dar. Hieraus lassen sich die Aktivitäten beider Bestandteile sowie alle anderen thermodynamischen Eigenschaften im *gesamten* Mischungsgebiet in einfacher geschlossener Form als Funktion der Konzentration darstellen.

## 8. Die Dampfdrucke als Funktion der „Grenz-Aktivitätskoeffizienten“.

Dieselben Betrachtungen gelten unverändert für die Diskussion des Verlaufes der entsprechenden Partial- und Total-Dampfdruckkurven. Im Hinblick auf die Definitionsgleichungen 1 der Aktivität  $\left( a_1 = \frac{p_1}{p_{1,0}}, \text{ bzw. } a_2 = \frac{p_2}{p_{2,0}} \right)$  und  $a_1 = x_1 \cdot f_1$ , bzw.  $a_2 = x_2 \cdot f_2$  folgt nämlich für den Totaldampfdruck  $P = p_1 + p_2$  binärer Gemische als Funktion der Konzentration  $(x_1, x_2)$  unmittelbar die Beziehung:

$$\begin{aligned} P(x_1, x_2) &= p_1(x_1, x_2) + p_2(x_1, x_2) = p_{1,0} \cdot a_1 + p_{2,0} \cdot a_2 = \\ &= p_{1,0} \cdot x_1 f_1 + p_{2,0} \cdot x_2 f_2 = \\ &= p_{1,0} \cdot x_1 \cdot e^{\ln f_1} + p_{2,0} \cdot x_2 \cdot e^{\ln f_2} \end{aligned} \quad (21)$$

Führen wir in diese Gleichung (21) die Gleichungen (17) und (19) ein, so resultiert für den Totaldruck  $P(m)$  als Funktion der Konzentration  $m$ :

$$\begin{aligned} P(m) = & p_{1,0} \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right) \cdot e^{-m \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \ln f_1^0 + (1+m) \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2 \ln f_2^0} + \\ & + p_{2,0} \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right) \cdot e^{+m \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 \ln f_2^0 + (1-m) \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2 \ln f_1^0} \end{aligned} \quad (22)$$

Für vollkommen symmetrisch gegen die Mittelordinate verlaufende Partialdruckkurven, d. h. für  $p_{1,0} = p_{2,0}$  und  $f_1^0 = f_2^0$ , degeneriert Gl. (22) zu:

$$P(m) = p_{1,0} \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right) \cdot e^{\ln f_1^0 \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right)^2} + p_{1,0} \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right) \cdot e^{\ln f_1^0 \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right)^2} \quad (23)$$

Setzen wir in Gl. (22)  $p_{1,0} \cdot \left( \frac{1+m}{2} \right) = Q(m)$ ,  $p_{2,0} \cdot \left( \frac{1-m}{2} \right) = R(m)$ ; ferner  $\ln f_1^0 = x'$  und  $\ln f_2^0 = y'$ , so folgt im Hinblick auf die Gl. (18):

$$P(m) = Q(m) \cdot e^{x' \cdot a(m) + y' \cdot b(m)} + R(m) \cdot e^{x' \cdot d(m) + y' \cdot c(m)} \quad (24)$$

Mit dieser Gleichung (24) haben wir die Grundlage für die Ausgleichung vermittelnder Beobachtungen, wobei aber die Unbekannten  $x' = \ln f_1^0 = \alpha_2/2 + \alpha_3/3$  und  $y' = \ln f_2^0 = \alpha_2/2 + \alpha_3/6$  nicht linear auftreten, geschaffen und damit gleichzeitig die für den Aufbau unserer ganzen Mischungstheorie so wichtigen  $f_1^0, f_2^0$ , bzw.  $\alpha_2, \alpha_3$ -Größen berechenbar gemacht. Damit ist dann auch ohne weiteres die rechnerische Zerlegung der leicht meßbaren *Total-Dampfdruckkurve* eines binären Flüssigkeitsgemisches in die beiden *Partial-Dampfdruckkurven* und damit die Berechnung der thermodynamischen Aktivitäten der beiden Mischungsbestandteile aufgezeigt, worüber in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet wird.

### Zusammenfassung.

In Weiterführung früherer Veröffentlichungen wird in übersichtlicher Form eine für die Stoffmischungen *allgemeine* (d. h. für beliebige Stoffe, Konzentrationen und Temperaturen) gültige und experimentell prüfbare Theorie der nichtidealen konzentrierten Lösungen gegeben und die exakte Auswertung von Messungen an diesen Lösungen aufgezeigt. Damit ist das Grundproblem der nichtidealen Mischungen von *Nichtelektrolyten* in phänomenologischer Weise in voller Breite einer rein thermodynamischen

Lösung zugeführt. Fußend auf den Grundlagen einer Aktivitätstheorie nichtideal konzentrierter Lösungen und unter Heranziehung experimenteller Dampfdrucke und Mischungswärmen wird die Berechnung des allgemeinen Aktivitätskoeffizienten und dessen Aufspaltung in einen *rein energetischen* und einen rein *entropischen* Anteil diskutiert. Die experimentelle Erfassung dieser Anteile wird aufgezeigt, um ihre Deutung aus den Eigenschaften (chem. Struktur, Größe und Gestalt) der Moleküle der Mischungspartner zu ermöglichen. Schließlich werden die allgemeinen Grundlagen geschaffen, um die rechnerische Zerlegung der leicht meßbaren Total-Dampfdruckkurve eines binären Gemisches in die beiden *Partial*-Dampfdruckkurven und damit die Berechnung der thermodynamischen Aktivitäten der beiden Mischungsbestandteile durchzuführen, worüber in einer folgenden Arbeit ausführlich berichtet wird.

# Zur Lichtemission des Europiums. (Zum Teil nach Versuchen von F. Weger.)

Von  
**Karl Przibram.**

II. Physikalisches Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 24. Februar 1949.)

In Fortsetzung früherer Versuche<sup>1)</sup> wurde die Fluoreszenz des zweiwertigen Europiums in verschiedenen Grundmaterialien untersucht. Die Erregung erfolgte durch das Filterultraviolett einer Osram-Hochdruckquecksilberlampe; die Spektren wurden mittels des Lumineszenzspektroskops von *Hauer* und *Kowalski* und angeschlossener Kontaxkamera aufgenommen und mittels eines Mollschen Registrier-Mikrophotometers ausgemessen. Die Präparate wurden so hergestellt, daß das Grundmaterial mit Spuren von reinem Europiumoxalat (*McCoy*) auf Platindraht, Magnesiastäbchen oder in Jenaer Glasmehrchen in der Bunsen- oder Wasserstoff-Flamme, manchmal auch im elektrischen Ofen erhitzt wurde. Die Lage des photographischen Bandenmaximums stimmt, wo das gleiche Material nach gleicher Behandlung untersucht wurde, trotz verschiedener photographischer Emulsionen (Plus X Kodak Film<sup>2)</sup> in dieser, Agfa Super-Pan in der früheren Arbeit) gut mit den früheren Messungen überein. Die Lage des Bandenmaximums hängt aber wesentlich von der Art der Erhitzung ab; es rückt nach längeren Wellen, wenn das Präparat statt im Glasmehrchen auf Platindraht erhitzt worden war. Ob die höhere Erhitzungstemperatur allein oder auch die Flammengase mitspielen, konnte noch nicht sichergestellt werden; immerhin zeigt der Versuch mit  $\text{CaCl}_2 + \text{Eu}$  im elektrischen Ofen den Einfluß der Präparationstemperatur. Mit Eu-haltigem Borax wurde auch die Fluoreszenz bei verschiedenen Temperaturen aufgenommen. Das Bandenmaximum zeigt zwischen Zimmertemperatur und  $200^\circ\text{C}$  keine merkliche Verschiebung, doch tritt bei der Temperaturerhöhung die blaue Bande in reversibler Weise gegen die Linien des dreiwertigen Europiums zurück. Die folgende Tab. 1 gibt eine Zusammenstellung der Resultate.

<sup>1)</sup> Siehe die Zusammenfassung *K. Przibram*, Z. f. Phys. **102**, 331, 1936, **107**, 709, 1937 sowie Wiener Ber. IIa, **147**, 261, 1938.

<sup>2)</sup> Wir verdanken diese Filme durch freundliche Vermittlung Dr. F. Urbachs der Eastman Kodak Co. in Rochester, N. Y.

Im Hinblick auf die geringe Dispersion der Anordnung und der Breite der Banden sind die Zahlen nicht sehr genau, doch stimmen im allgemeinen die Zahlen für verschiedene Präparate gleicher Zusammensetzung und Behandlungsweise auf wenige  $\text{m}\mu$  miteinander überein; die Abhängigkeit der Bandenlage vom Grundmaterial und der Erhitzungsweise ist somit sichergestellt.

Tabelle 1.

Grundmaterial	Erhitzt auf, bzw. in	Bandenmaximum in $\text{m}\mu$	
		Przibram und Weger	Karlik und Przibram <sup>3)</sup>
$\text{B}_2\text{O}_3$	Pt-Draht	427	
$\text{NaCl}$	Pt-Draht	430 <sup>4)</sup> 455 <sup>4)</sup>	
$\text{NaCl}$	Jenaer Glas	424 <sup>4)</sup> 450 <sup>4)</sup>	430
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Zimmertemp.	Pt-Draht	470	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100° C	Jenaer Glas	470	
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 200° C	Jenaer Glas	470	
$\text{NaPO}_4$	Pt-Draht	483	
$\text{KCl}$	Pt-Draht	455	
$\text{KCl}$	Jenaer Glas	430	424
$\text{KJ}$	Jenaer Glas	424	424
$\text{CaF}_2$ nat. Fluorit, Weardale	—	430	429
$\text{CaCl}_2$	Pt-Draht	433	
$\text{CaCl}_2$	Quarzrohr 1100° C	470	
$\text{CaCl}_2$	Quarzrohr 550° C	426	
$\text{CaO}$	Mg-Stäbchen	470 <sup>5)</sup>	
$\text{CaS}$	Pt-Draht	477	
$\text{CaSO}_4$ mit Eu gefällt, mit Ra bestrahlt	—	—	400
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	Mg-Stäbchen	470	

Ein Zusammenhang der Bandenlage von anderen physikalischen Eigenschaften konnte noch nicht festgestellt werden; vielleicht sind hiezu erst „korrespondierende“ Herstellungsbedingungen erforderlich.

Eine eigenartige hellgelbe Fluoreszenz zeigt ein europium-haltiges Gemisch von  $\text{CaCl}_2$  und Borax, nachdem es vorsichtig

<sup>3)</sup> B. Karlik und K. Przibram, Wien. Ber. IIa, **146**, 209, 1937.

<sup>4)</sup> Im Gegensatz zu den früheren Aufnahmen zeigen diese Versuche mit  $\text{NaCl}$  deutlich, daß sich zwei Banden mit den angegebenen Maximis überlagern; es bleibt noch zu untersuchen, ob dies daher röhrt, daß hier dem  $\text{NaCl}$  das Eu in Form von Oxalat (also Oxyd), in der früheren Arbeit aber als Chlorid zugesetzt worden war.

<sup>5)</sup> Es sei hier bemerkt, daß die reinsten uns zur Verfügung gestandenen  $\text{CaO}$ -Präparate nach starkem Erhitzen auf Mg-Stäbchen in der Wasserstoff-Flamme vor der Analysenlampe stets eine blaue Fluoreszenz zeigten mit dem Maximum bei 452  $\text{m}\mu$ .

oxydierend in der Bunsenflamme erhitzt worden war. Ein günstiges Mischungsverhältnis ist 4 Teile  $\text{CaCl}_2$  zu 1 Teil Borax mit 1% Europiumoxalat. Das Spektrum zeigt eine breite Bande, deren Maximum schon jenseits der Empfindlichkeitsgrenze des benützten Filmmaterials, vermutlich schon im nahen Infrarot, liegt. Bisweilen zeigt sich auch noch die Bande des zweiwertigen Europiums zwischen 430 und 470 m $\mu$ . Variation der Zusammensetzung zeigt, daß das Europium für das Zustandekommen der gelben Fluoreszenz nötig ist, und wahrscheinlich auch die gleichzeitige Anwesenheit von Cl, B und Ca oder Na. Ob die langwellige Bande dem Eu selbst zuzuschreiben ist, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen; es wäre auch möglich, daß das Eu hier nur sensibilisierend für die Erregung eines anderen zufällig anwesenden Aktivators wirkt. Es sei aber darauf hingewiesen, daß in Erdalkalisulfid-Phosphoren nach den Untersuchungen von *F. Urbach* und Mitarbeitern<sup>6)</sup> das Eu zu breiten roten Emissionsbanden Anlaß gibt, und daß nach *Freed* und *Katcoff*<sup>7)</sup>  $\text{EuCl}_2$  in  $\text{SrCl}_2$  eingebaut außer einer violetten Fluoreszenzbande um 406 m $\mu$  auch eine rote bei etwa 700 m $\mu$  aussendet, die sich bei tiefen Temperaturen in eine große Zahl von Linien auflöst, die von 673 bis 825 m $\mu$  reichen. Auch die violette Bande hat nach *Freed* und *Katcoff* bei tiefen Temperaturen eine reiche Struktur. Für die breiten Banden des Eu II geben diese Autoren auch die von *K. Przibram* vorschlagene Deutung an, nämlich Übergänge zwischen 4 f und 5 d usw. Ferner betonen sie auch die starke Abhängigkeit der Bandenlage vom Grundmaterial.

Eine eigenartige Beobachtung konnte wiederholt gemacht werden, wenn bei der Präparation des oben genannten Gemisches die gelbe Fluoreszenz nur an einer Stelle des Präparates aufgetreten war: bei bloßem Liegen an der Luft breitet sich dann die Fähigkeit zu ihrer Emission von selbst über die ganze Perle aus.

Das in einer früheren Notiz<sup>8)</sup> besprochene blaue Leuchten europiumhaltiger Substanzen in der Flamme wurde durch weitere Versuche bestätigt. Dabei wurde insbesondere darauf geachtet, die Kontrastwirkung des gelben Natriumlichtes, die insbesondere bei Verwendung einer Boraxperle sehr stark ist, auszuschalten. Auch dann tritt das blaue Leuchten auf, erscheint aber mehr grünlich-türkisblau, was ja auch die Fluoreszenzfarbe der euro-

<sup>6)</sup> *F. Urbach, D. Pearlman und H. Hemmendinger, J. O. S. A.* **36**, 372, 1946.

<sup>7)</sup> *S. Freed und S. Katcoff, Physica*, **14**, 17, 1948. Diese wertvolle Arbeit gelangte erst zu unserer Kenntnis, nachdem unsere Untersuchung schon weit fortgeschritten war.

<sup>8)</sup> *K. Przibram, Wien. Anz.* 1946, 99. Daselbst soll es in der Fußnote 2 statt *E. L. Nichols und D. T. Wilber, Phys. Rev.* **17**, 453, 1921 richtig heißen: *E. L. Nichols und L. J. Boardman, J. O. S. A.* **20**, 115, 1930.

piumhaltigen Boraxperlen ist, und das blaue Nachleuchten nach Entfernung aus der Flamme dauert nur Bruchteile einer Sekunde, ist aber ganz deutlich. Die Erregung des blauen Leuchtens scheint nicht wie bei *Nichols* und *Boardman* an Erhitzung in der *reduzierenden* Flamme gebunden; es war ja auch gezeigt worden, daß Europium in verschiedenen Grundmaterialien auch ohne Zutritt von Flammengasen zur zweiseitigen Form reduziert werden kann, und dies gelingt auch in der sonst oxydierend wirkenden Gebläseflamme. Ob es sich bei diesem Leuchten in der Flamme um eine Lumineszenz oder um einen ganz extremen Fall von Selektivstrahlung handelt, bedarf noch einer weiteren Untersuchung. Es konnte durch Beobachtung des Leuchtens einer europiumhaltigen Boraxperle auf Platindraht durch blaue Gläser hinreichender Dicke hindurch festgestellt werden, daß die Intensität des blauen Leuchtens der Perle fast ebenso intensiv ist wie der blaue Anteil des Lichtes des glühenden Pt-Drahtes, obwohl die Gesamthelligkeit der Perle verglichen mit jener des Pt-Drahtes ganz geringfügig ist. Von den bisher untersuchten Elementen (Mn, Cu, Zn, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Yb, Th) zeigt nur noch das Cerium in der Boraxperle ein blaues Flammenleuchten, wie ja eine solche Perle auch vor der Analysenlampe blau fluoresziert (*M. Haitinger*<sup>9</sup>)); nach unseren Aufnahmen liegt das Bandenmaximum dieser Ce-Fluoreszenz bei 457 mp. Nach *Freed* und *Katcoff* ähnelt das Ce III auch durch die sehr starke Absorption im Ultraviolett dem Eu II, was die Deutung des blauen Flammenleuchtens als Selektivstrahlung möglich erscheinen läßt.

---

<sup>9)</sup> *M. Haitinger*, Wien. Ber. IIa, **142**, 339, 1933.

## Buchbesprechungen.

**Grundzüge der Tensorrechnung in analytischer Darstellung.** Von A. Duscheck und A. Hochrainer. In drei Teilen. I. Teil: Tensoralgebra. Zweite Auflage. Mit 26 Textabb., VI, 129 S. Wien: Springer-Verlag. 1948. S 27.—, sfr. 12.—, \$ 2.70.

Da die erste Auflage in kurzer Zeit vergriffen war, ergab sich die Notwendigkeit einer zweiten. Bezüglich der Besprechung dieses Werkes verweisen wir auf das erste Heft unserer Zeitschrift, in welchem darüber referiert und die Vorzüge dieser Darstellungsweise gewürdigt wurden.

P. Urban, Graz.

**Lehrbuch der Physikalischen Chemie in elementarer Darstellung.**

Von J. Eggert. Siebente, verbesserte Auflage, mit einem Anhang, gemeinsam bearbeitet von J. Eggert und L. Hock. Mit 176 Textabb., XII, 743 S. Zürich: S. Hirzel-Verlag. 1948. (Vertretung für Österreich: Star-Verlag, Wien.) S 78.—, geb. S 87.—.

Die eben erschienene siebente Auflage des bekannten Lehrbuches stellt im wesentlichen einen unveränderten Abdruck der vorigen Auflage dar und ist nur um einen Anhang vermehrt worden. In Anbetracht, daß es sich hiebei um eines der weitverbreitetsten und beliebtesten Lehrbücher der Physikalischen Chemie handelt, das schon gelegentlich der früheren Auflagen des öfteren besprochen wurde, wollen wir von einem Hinweis auf seine Vorzüge hier absehen. Wir hoffen, daß das Werk eine seinem Rufe entsprechende Verbreitung finden möge.

P. Urban, Graz.

**Die statistische Theorie des Atoms und ihre Anwendungen.** Von

P. Gombás. Mit 59 Textabb., VIII, 406 S. Wien: Springer-Verlag. 1949. S 186.—, geb. S 195.—; sfr. 80.—, geb. sfr. 85.—; \$ 18.60, geb. \$ 19.50.

Die rasche Entwicklung der statistischen Theorie des Atoms läßt es als zweckmäßig erscheinen, eine zusammenfassende Darstellung dieses Zweiges der modernen Atomphysik zu geben. Der Autor, welcher auf diesem Gebiete vorwiegend gearbeitet hat, ist bemüht, eine Darstellung zu verwenden, die nur geringe Vorkenntnisse erfordert, um, wie er schreibt, es auch technischen Physikern oder Chemikern zu ermöglichen, in die Theorie einzudringen. Ob dieses Ziel erreicht wird, sei dahingestellt; der Versuch muß jedenfalls anerkannt werden. Das Werk gliedert sich in einen allgemeinen und einen speziellen Teil. Kapitel I behandelt die allgemeinen Grundlagen, führt den Leser in die Fermische Statistik ein und macht ihn mit dem Begriff des Elektronengases bekannt. Außerdem wird die Wechselwirkung freier Elektronen behandelt und die Grundlage für die wellenmechanische Berechnung der Wechselwirkungsenergie gelegt. Im Kapitel II wird das statistische Modell nach Thomas und Fermi erörtert, wobei auch die Korrekturen von Fermi und Amaldi Erwähnung finden. Kapitel III behandelt die Erweiterungen des statistischen Modells durch Hinzunahme der Austauschkorrektion sowie verschiedene Modifikationen des Verfahrens. Das Kapitel IV ist der Störungsrechnung gewidmet, und Kapitel V befaßt sich mit der Weiterentwicklung der statistischen Theorie durch die nichtstatische Behandlung des Elektronengases. Im speziellen Teil findet zuerst im Kapitel VI das Atom weitgehendste Berücksichtigung, woselbst Ionisierungsenergien, Berechnung von Atomspektren, Polarisierung,

barkeiten und Streuvermögen sowie Bremsvermögen behandelt werden. Das Kapitel VII gibt eine allgemeine Übersicht über die Behandlung der Moleküle, Kapitel VIII erörtert die Verhältnisse im Kristall und Kapitel IX behandelt die Materie unter hohem Druck. Im Anschluß daran werden in einem Anhang einige mathematische Methoden noch speziell behandelt, wie z. B. die Lösung der *Thomas-Fermi-Gleichung*, das W. K. B.-Verfahren, sowie die wichtigsten Zahlenwerte zusammengestellt. Ein ausführliches Literaturverzeichnis sowie ein Namen- und Sachregister beschließen das Werk. Daß auch die Ausgabe an sich sowie die Aussstattung durch den Springer-Verlag mustergültig und friedensmäßig ist, braucht nicht besonders erwähnt zu werden. Das Buch stellt eine wesentliche Bereicherung der modernen Literatur der Quantenmechanik dar und kann wärmstens empfohlen werden.

P. Urban, Graz.

**Integraltafel.** Herausgegeben von W. Gröbner und N. Hofreiter. I. Teil: Unbestimmte Integrale. VIII, 166 S. Wien und Innsbruck: Springer-Verlag. 1949. S 54.—, sfr. 23.50, \$ 5.40.

Die vorliegende Tafel vereint in günstiger Weise theoretisch exakte Ausführlichkeit und praktisch handliche Übersicht. Sie scheut die Aufzählung der einfachsten Fälle ebensowenig wie die der verwickeltesten. Das Buch ist gegliedert in die drei Abschnitte: 1. rationale Integranden, 2. algebraisch irrationale Integranden, 3. transzendent Integranden. Die Verfasser gehen vom Standpunkt der komplexen Funktionentheorie aus, die auch auf reelle Integrale ein aufklärendes Licht wirft. Kurze textliche Anleitungen und Betrachtungen der nötigen Transformationen erheben das Werk über den Rahmen einer reinen Formelsammlung. Dies macht sich besonders bei den im zweiten Abschnitt einbegriffenen elliptischen und hyperelliptischen Integralen geltend. Am Schluß des dritten Abschnittes ist auch der *Weierstraßschen elliptischen Funktionen* gedacht.

Im ganzen gesagt, stellt dieses Buch — sowohl für den Theoretiker wie für den Praktiker — eine wertvolle Bereicherung auf dem Gebiete ähnlicher älterer Tafelwerke dar.

A. Aigner, Graz.

**Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse nach dem Schwefelnatriumgange.** Von K. Hanofsky und P. Artmann. Vierte, völlig umgearbeitete und vermehrte Auflage von P. Artmann. X, 155 S. Wien: F. Deuticke. 1949. S 20.—.

Der Inhalt des Bändchens gliedert sich in zwei Abschnitte, deren erster eine ausführliche, durch viele Tabellen bereicherte Anleitung zur Durchführung von Vorprüfungen und Untersuchungen auf trockenem Wege enthält. Der zweite Teil bringt (10 Seiten) erst den Trennungsgang nach der Schwefelnatriummethode und im Anschluß daran (130 S.) die Einzelreaktionen der Kationen und wichtigsten Anionen. Die sehr reichhaltige, kritisch getroffene Auswahl der Reaktionen ist in knappen Worten gehalten und dank leichtverständlicher Abkürzungen übersichtlich angeordnet. Sehr angenehm berührt die exakte Definition von löslich, leicht löslich usw. durch Angabe von Grenzzahlen in g/L. Eine dazugehörige Tabelle informiert über die Löslichkeit der bei Analysen häufig vorkommenden Verbindungen.

Die Auswahl der Einzelreaktionen berücksichtigt die letzten Ergebnisse und bringt zahlreiche mikrochemische Nachweise. Dieser Abschnitt macht das Büchlein zu einem wertvollen Helfer auch für jene Analytiker, die nicht nach dem Schwefelnatriumgange arbeiten. Zumal bei jeder Reaktion störende Lösungspartner eingehend berücksichtigt werden.

Auch zahlreiche, weniger häufige Elemente sind recht gründlich (Kleindruck) behandelt. Die Beigabe einer ausführlichen Tabelle, an Hand derer der Trennungsgang durchgeführt werden kann, würde meines Erachtens den Wert des Werkes noch erhöhen.

Ohne mit dem Urteil einen Entscheid pro und contra  $\text{Na}_2\text{S}$ - oder  $\text{H}_2\text{S}$ -Gang treffen zu wollen, kann das Büchlein wegen seiner klaren Schreibweise, übersichtlichen Gliederung und, am Umfang gemessen, erstaunlichen Reichhaltigkeit wärmstens empfohlen werden. *H. Flaschka, Graz.*

**Laufzeittheorie der Elektronenröhren.** Von *H. W. König*. Zweiter Teil: Kathodeneigenschaften, Vierpole. Mit 47 Textabb., IV, 144 S. Wien: Springer-Verlag. 1948. S 60.—, sfr. 28.—, \$ 6.50.

Die beim Betriebe von Elektronenröhren auftretenden Störeffekte, der „Schrot-“ und der „Funkeleffekt“, werden vom Verfasser von einem einheitlichen und formalen Gesichtspunkt aus behandelt. In den ersten zwei Kapiteln des zweiten Bandes werden die dazu notwendigen Voraussetzungen gegeben und vor allem ein neues Raumladegesetz bei einheitlicher Elektronenaustrittsgeschwindigkeit aus der Kathode abgeleitet, welches bis auf das „Anlaufgebiet“ mit der Erfahrung gut übereinstimmt. Die bei der Ableitung dieses Gesetzes zur Ausschaltung einer sich ergebenden Mehrdeutigkeit herangezogenen Minimalprinzipien der Mechanik dürften aber wohl hier nicht ganz zuständig sein, da die angeführten Prinzipien, streng genommen, nur „stationäre Zustände“ auszeichnen und nicht notwendig Minimalcharakter besitzen.

Im 2. Kapitel wird unter Berücksichtigung des neuen Raumladegesetzes der Widerstand einer Diode erneut abgeleitet und der Einfluß der von Null verschiedenen Elektronenaustrittsgeschwindigkeit eingehend diskutiert. Durch Einführung zweier formaler Kenngrößen der Kathode, der Kathodenfüge und des Sättigungsmaßes, können alle Effekte, welche sonst nur durch komplizierte modellmäßige Vorstellungen über die Kathode erklärbar sind, qualitativ und quantitativ mit der Erfahrung in Übereinstimmung gebracht werden. Das nämliche gilt auch für die im 3. Kapitel behandelte Laufzeittheorie des Schroteffektes, welche, vom mathematischen Standpunkt aus betrachtet, sich am besten den Untersuchungen über die „Laufstrecke“ des Drei-Kammer-Systems des ersten Bandes anschließt.

Im Gegensatz zu der modellmäßigen Vorstellung kann schließlich im letzten Kapitel der „Funkeleffekt“ formal völlig gleichwertig zum Schroteffekt behandelt werden, wobei sich der letztere vom ersten nur durch einen anderen Wert des Sättigungsmaßes unterscheidet.

Die im Anhang befindliche Formelsammlung sowie das eingefügte Kapitel über die Vierpoltheorie tragen zur übersichtlichen Gestaltung des Buches wesentlich bei.

*E. Ledinegg, Graz.*

**Physical Chemistry.** Von *A. J. Mee*. Dritte Auflage. Mit 212 Textabb., XIX, 782 S. London-Melbourne-Toronto: W. Heinemann Ltd. 1947. 20s.

Die eben erschienene dritte Auflage des Werkes für Physikalische Chemie stellt eine Erweiterung der früheren Auflagen dar, deren Ergänzung um die Theorie der Valenz und der chemischen Verbindung nach den neuen Gesichtspunkten der Quantentheorie schon notwendig geworden war. Auch in den anderen Belangen wurde das Werk korrigiert und auf den heutigen Stand gebracht. Hierdurch wurde der Umfang des Werkes etwas erweitert, was mit Rücksicht auf die Ausbildung der Studenten nur wünschenswert sein kann. Das Buch hat den Zweck, die Studenten nach absolviertter Mittelschule mit dem Stoff der Physikalischen Chemie vertraut zu machen und ihnen ein gediegenes Wissen auf ihrem Fachgebiete zu verschaffen. Das 1. Kapitel behandelt die Gesetze der chemischen Bindung, Kapitel 2 und 3 die Atomstruktur, das Kapitel 4 die Valenz. Im 5. Kapitel wird die Theorie der Gase behandelt, das 6. Kapitel ist den Flüssigkeiten gewidmet und das 7. Kapitel behandelt den kristallinen Zustand. Weiter folgen dann in Kapitel 8 chemische Kinetik und Gleichgewichte, 9 die Phasenregel, 10 und 11 die Theorie der Lösungen, 12 elektrische Leitung in Lösungen und Metallen, 13 Ionengleichgewichte, 14 Säuren, Basen und Salze, 15 Thermochemie, 16 Energie und chemische Reaktionen, 17 Kolloide und Oberflächen-

phänomen, 18 Katalyse, 19 Photochemie, 20 die Struktur einfacher Moleküle. Am Schluß dieses Werkes befinden sich Tabellen und schließlich eine Logarithmentafel. Das Werk ist mit wunderschönen Abbildungen ausgestattet und stellt eine übersichtliche und pädagogische Darstellung des gesamten Fachgebietes dar.

*A. Musil*, Graz.

**Electricity and Magnetism.** Von *M. Nelkon*. Mit 381 Textabb., VII, 431 S. London: E. Arnold & Co. 1948. Geb. 10s. 6d. net.

Dieses Werk beschäftigt sich hauptsächlich mit den klassischen Prinzipien der Elektrizität und des Magnetismus und entwickelt die Begriffe des elektrischen Stromes in logischer Weise, nachdem zuerst die Elektrostatik behandelt wurde. Der Magnetismus wird einer Betrachtung unterzogen, nachdem die Wärmeeffekte und chemischen Effekte eines Stromes behandelt worden sind. Ferner wird noch die Thermoelektrizität behandelt, die wichtigsten Einheiten und die Dimensionen der verwendeten physikalischen Größen und eine elementare Quantentheorie gegeben, welche sich auf die alte *Bohrsche* Betrachtungsweise stützt. Es wird auch auf die Bedeutung der Röntgenstrahlen zur Erforschung der Atomstruktur hingewiesen und auch das Prinzip der Photoelektrizität erörtert. Eine große Anzahl von Aufgaben samt Lösungen dienen zur Einarbeitung in den Stoff und werden den Hörern eine willkommene Hilfe sein.

*P. Urban*, Graz.

**Sound. A Physical Textbook.** Von *E. G. Richardson*. Vierte Auflage. Mit 117 Abb., VII, 344 S. London: E. Arnold & Co. 1947.

Dieses Lehrbuch der Akustik ist nach 20 Jahren 1947 in vierter Auflage erschienen und auf den neuesten Stand unseres Wissens gebracht; es ist für Studenten bestimmt; die vor ihren Abschlußprüfungen stehen, und setzt dementsprechende mathematische Kenntnisse voraus. Es ist aber auch gleichzeitig ein vorzügliches Hilfsmittel für jeden Experimentalphysiker, der sich in das Gebiet der Akustik einarbeiten will, da überall auf die einschlägige Originalliteratur hingewiesen wird. Das Buch enthält 12 Kapitel: I. Schallgeschwindigkeit; II. Schwingende Systeme; III. Longitudinale und Torsions-Schwingungen in festen Körpern; IV. Transversalschwingungen von Saiten und Stäben; V. Membranen und Platten; VI. Wirbelbildung und Strahlton; VII. Luftsäulen; VIII. Schallanalyse; IX. Akustische Impedanz; X. Ultraschall; XI. Physiologische Akustik; XII. Technische Anwendungen. Das Buch ist sehr sorgfältig gearbeitet, klar geschrieben und zeigt, daß sein Autor ein ausgezeichneter Lehrer sein muß.

*H. Beendorf*, Graz.

**High-Polymer Physics. A Symposium.** Von *H. A. Robinson*. Mit Textabb., XIV, 572 S. New York: Remsen Press Division—Chemical Publishing Co., Inc. 1948.

Das vorliegende Buch behandelt die Physik der hohen Polymere, teils vom theoretischen, teils vom experimentellen Standpunkt aus. Es teilt sich in vier Abschnitte: Die Bestimmung der Molekularstruktur der Polymere, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften und die entsprechenden Meßinstrumente. Neben vielen Abbildungen sind besonders die ausführlichen Literaturangaben zu jedem Abschnitt bemerkenswert.

*F. Schwarzl*, Graz.

**Einführung in die Gefügekunde der geologischen Körper.** Von *B. Sander*. In zwei Teilen. Erster Teil: Allgemeine Gefügekunde und Arbeiten im Bereich Handstück bis Profil. Mit 66 Textabb., X, 215 S. Wien und Innsbruck: Springer-Verlag. 1948. S 90.—, geb. S 96.—; sfr. 39.—, geb. sfr. 42.—; \$ 9.—, geb. \$ 9.60.

Das neue Werk des Verfassers hat das Ziel, die in geologischen Körpern vorhandenen und von ihnen im Laufe ihrer Entwicklung erworbenen Gefüge zu erfassen und sie einer geologischen Behandlung zugänglich zu machen.

In den ersten Abschnitten bespricht der Verfasser die begrifflichen Grundlagen auf symmetriologisch-kinematischer Basis für die verschiedenen grundlegenden Typen von Gefügen. Ohne daß in diesen Einführungsabschnitten eine besondere Beziehung zu speziellen Gefügen geologischer Körper gesucht würde, wird in dieser allgemeinen Fassung die Betrachtung fruchtbar für alle jene Fachgebiete, deren Aufgabe das Studium des Aufbaues und Verhaltens irgendwelcher Körper ist.

Erst im zweiten Teil wird auf spezielle Gefügefragen bei geologischen Körpern eingegangen, wobei Studienmethoden für größere Gesteinsbereiche (Handstück bis Profil) angegeben werden. Der Tektoniker, der seine Beobachtungen und Schlußfolgerungen auf eine besser fundierte und gesicherte analytische Basis aufbauen soll, findet hier eine, wenn auch schwierig lesbare Einführung und Zusammenfassung dieser an Bedeutung stetig zunehmenden Arbeitsrichtung, für die in der bisherigen Literatur nur wenig Vorarbeit existiert.

Ein zweiter, schon angekündigter Band soll die Korngefüge, wesentlich der kristallinen Schiefer, behandeln.

Das Buch Sanders ist nicht für den Anfänger bestimmt. Es macht, der Schwierigkeit seines Stoffes entsprechend, hinsichtlich Erfahrung und Können des Lesers viele Voraussetzungen. Die schwierige Sprache des Textes kommt dem Leser nur wenig entgegen, was in Anbetracht der Wichtigkeit gefügekundlicher Studien für die Geologie und andere Fachgebiete zu bedauern ist, da hiervon viel Anreiz für die Lektüre dieses gleichwohl fundamental wichtigen Werkes verloren geht. *K. Metz*, Graz.

**Kernphysik und Medizin.** Von *G. Schubert*. Zweite Auflage. Mit 53 Abb., 354 S. Göttingen: Verlag Muster-Schmidt KG. 1948.

Die nunmehr vorliegende zweite Auflage des bekannten Werkes soll die während des Krieges gefundenen Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Atomphysik, respektive Kernphysik in ihrer Anwendung auf die Medizin und Biologie den jungen Ärzten näherbringen. Es ist heute sicher, daß die neugewonnenen Erkenntnisse der modernen Physik die experimentelle und praktische Medizin wesentlich bereichern werden. Das vorliegende Werk soll eine Einführung in diese Gedankengänge bieten, und zwar in erster Linie für den Arzt, der sich aus praktischem Interesse einen Überblick über die Bedeutung moderner physikalischer Forschung verschaffen will. Zur Erleichterung des Verständnisses wird eine kurze Darstellung der Kernphysik vorangestellt. Im medizinisch-biologischen Teil findet außerdem die Verknüpfung der Atomphysik mit der theoretischen und experimentellen Strahlenbiologie eine angemessene Würdigung. Die Abhandlung wendet sich aber auch an den Physiker, um bei ihm Verständnis für die biologischen und ärztlichen Problemstellungen zu erwecken. An den Beispielen moderner genetischer Vorstellungen soll ihm gezeigt werden, daß eine physikalische Analyse biologischer Elementarvorgänge Zusammenhänge des Lebendigen aufdecken kann, von deren Tiefe man noch vor kurzer Zeit nichts ahnen konnte. Das Werk wendet sich aber auch an den Studenten der Medizin, um seinen Blick auf exakte naturwissenschaftliche Methodik zu lenken.

Das Buch kann daher allen Interessenten auf das wärmste empfohlen werden und hat auch rein äußerlich eine für die Nachkriegsverhältnisse nette Ausstattung.

*F. Spath*, Graz.

**Multiple-Beam Interferometry of Surfaces and Films.** Von *S. Tolansky*. Mit 113 Textabb., VIII, 187 S. Oxford: At the Clarendon Press. 1948.

Dieses Buch ist der erste Band einer neu erscheinenden Reihe von Monographien, betitelt „Monographs on the physics and chemistry of materials“. Es enthält eine eingehende Beschreibung von interferometrischen Methoden, die der Verfasser (Prof. d. Physik a. d. Univ. London) seit

1942 entwickelt hat, um die Topographie von Oberflächen und dünnen Filmen zu untersuchen. Schon in dieser kurzen Zeit ist es dem Verfasser gelungen, wertvolle Ergebnisse beim Studium von Kristalloberflächen, über den Mechanismus der Spaltung von Glimmerblättchen sowie ihrer optischen und dielektrischen Eigenschaften, der optischen Eigenschaften dünner Metallschichten usw. zu erhalten. Er hat Vergrößerungen bis zu 500.000 erreicht und Schichtdicken bis zu 5 ÅE. gemessen.

Die außerordentliche Einfachheit dieser optischen Methoden, verglichen mit dem Elektronenmikroskop, wird dessen Verwendung in manchen Fällen überflüssig machen. Da die vom Verfasser ausgearbeitete Methode vielfach für Chemiker, Kristallographen, Kristallphysiker und Metallurgen von Wert sein kann, wendet sich das Buch nicht an den optischen Spezialisten, sondern enthält einführende Kapitel über die Theorie der optischen Interferenzerscheinungen. Für den Experimentalphysiker wird besonders das Kapitel über die Versilberungstechnik von Interesse sein. Eine große Zahl schöner Abbildungen der erhaltenen Interferenzfiguren gibt ein anschauliches Bild der Verwendungsmöglichkeiten dieser Methode.

H. Benndorf, Graz.

**Energie aus der Luftwärme.** Von A. Urach. Mit 2 Abb.-Tafeln, 16 S. Wien: R. Geist. 1948.

Der Verfasser obiger Broschüre vergleicht zwei Kreisprozesse und nimmt von dem ersten die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes an; die Maschine, welche dem zweiten Kreisprozeß entspricht, unterscheidet sich dabei im wesentlichen von der ersten durch den Einbau eines zusätzlichen Schwungrades, welches, wie der Verfasser qualitativ zu beweisen versucht, die Energiebilanz derart beeinflußt, daß das Entropiegesetz durchbrochen wird. Die sich daraus ergebenden Konsequenzen führen zu einer utopischen Wärmepumpe, welche ohne äußere Arbeitsleistung aus einem Wärmereservoir (Luft) Arbeit, bzw. deren Wärmeäquivalent gewinnt.

Es braucht wohl nicht ausdrücklich bemerkt zu werden, daß der Verfasser in seinen qualitativen Abschätzungen schon die Ungültigkeit des zweiten Hauptsatzes implizite hineinnimmt, so daß seine Ergebnisse nicht wundernehmen dürfen.

E. Ledinegg, Graz.

**The Microscope. Its Theory and Applications.** Von J. H. Wredden. With a Historical Introduction. Von W. E. Watson-Baker. Mit XI und 298 Abb., XXIV, 296 S. London: J. & A. Churchill Ltd. 1947.

Das vorliegende, sehr ausführliche Buch enthält nach einer historischen Übersicht die Grundbegriffe der Optik und dann eine eingehende Beschreibung des modernen Mikroskops und seiner Abarten. Ferner wird die Arbeitstechnik genau erläutert, so daß das Buch für jeden Praktiker auf diesem Gebiete von großer Wichtigkeit sein wird. Besonders erwähnenswert sind die vielen Abbildungen, die die Lektüre angenehm machen.

F. Schwarzl, Graz.



Fortsetzung von der II. Umschlagseite

**Inhaltsübersicht:** Der Abhandlung vorangestellt wird eine zusammenfassende Inhaltsübersicht in Kleindruck. Sie dient als einführender erster Überblick für den Leser und als Vorlage für die Referenten der Referatenblätter. Die Übersicht soll trotz gedrängter Darstellung alles enthalten, was der Verfasser an seiner Arbeit in bezug auf Problemstellung, Methodik und Ergebnisse für unerlässlich zu ihrer Beurteilung hält. Zu einer Beurteilung auch durch den Nichtfachmann!

**Abbildungen:** Sie müssen, wenn auch nur skizziert, doch so weit ausgeführt sein, daß für den dem Thema fernstehenden Verlagszeichner keine Unklarheiten bestehen. Jede Zeichnung ist zu beschriften; die Beschriftung soll das Lesen der Zeichnung auch ohne langes Suchen im Text ermöglichen. Sie ist, als Beschriftung der Abb. Nr. ... kenntlich gemacht, an der gewünschten Stelle des Textes einzufügen. Die Zeichenvorlage ist der Abhandlung auf gesondertem Blatt, das zwecks Vermeidung von lästigen Verwechslungen durch Autorennamen und Arbeitstitel gekennzeichnet sein soll, beizulegen. Man vergesse nicht, daß Figurenwiedergabe und Textherstellung zwei gesonderte Arbeitsgänge sind, die erst nach der ersten Korrektur zusammenlaufen.

**Tabellen:** Die Übersichtlichkeit einer Tabelle und damit das Erreichen ihres Zweckes kann sehr gefördert werden durch Sorgfalt in der Wahl der Überschriften sowohl für die Tabellen als Ganzes, als für die einzelnen Zeilen und Kolonnen. Die gewählten Einheiten müssen klar ersichtlich, die Abkürzungen verständlich sein.

**Formeln:** Der Setzer versteht im allgemeinen nichts vom Sinn der Formeln und hält sich genau an die Vorlage. Korrekturen an gesetzten Formeln bedingen einen unverhältnismäßig großen Aufwand an Mehrarbeit. Unverhältnismäßig in bezug auf die geringe Mehrarbeit, die der Verfasser hat, wenn er Buchstaben und Formelzeichen deutlich und unmissverständlich schreibt, bzw. malt. — Die Formelzeichen sollen womöglich den AEF-Normen entsprechen oder den in den beiden Handbüchern der Physik verwendeten Zeichen angeglichen sein. — Längere mathematische Ableitungen sollen gegebenenfalls in einem mathematischen Anhang zusammengestellt werden; soweit gekürzt, daß der Fachmann den Rechengang übersehen und eventuell kontrollieren kann. Im Text ist raumsparende Schreibweise anzuwenden, also  $(a + b) / c$

$$\text{statt } \frac{a+b}{c} \text{ oder } e = \frac{E/k}{k} T \text{ statt } e = \frac{E}{k T}.$$

Zitate ebenso wie Anmerkungen werden als Fußnoten mit durch die Arbeit fortlaufender Numerierung (zur Erleichterung der Rückverweisung, bzw. zur Vermeidung unnötiger Wiederholungen) gebracht. Als Zitatmuster (vergleiche die Handbücher oder die S.-B. der Akademie): A. J. Dempster, Nature 136, 180 (1935). Um Einheitlichkeit in den Abkürzungen der Zeitschriftenzitate zu erreichen, ist die Herausgabe eines Verzeichnisses geplant.

**Korrekturen:** Grundsatz muß angesichts der schwierigen Verhältnisse in der ganzen Drucklegung sein, daß sich der Autor, der seine Abhandlung veröffentlicht sehen will, stillschweigend verpflichtet, ebensoviel Sorgfalt, wie er für Literaturstudium, Rechnungen, Beobachtungen aufwendet, auch für die Niederschrift seiner Ergebnisse und die anschließende Korrekturarbeit aufzu bringen; auch dann, wenn er seine Interessen bereits wieder anderen Problemen zugewendet hat.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Bei der Schriftleitung sind folgende Beiträge eingelangt:

(Änderungen in der Reihenfolge bei der Veröffentlichung müssen aus technischen Gründen vorbehalten bleiben.)

- |   |               |
|---|---------------|
| Musil, A. und E. Schramke. Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven. I. Teil. (Theoretische Grundlagen und alte Methoden)                                       | 12. III. 1948 |
| Touschek, B. F. Das Synchrotron   | 28. IV. 1948  |
| Sitte, K. Bericht über neuere Arbeiten an durchdringenden Schauern und durchdringenden Teilchen. I. Teil  | 16. VII. 1948 |
| Ledinegg, E. und P. Urban. Über die Darstellung des vollständigen Systems der Eigenschwingungen beliebiger zylindrischer Hohlraumresonatoren mit horizontaler Schichtung des dielektrischen Mediums | 5. VIII. 1948 |

- Ledinegg, E. Über ein dem klassischen Minimumproblem homogener Differentialgleichungen vom *Sturm-Liouville*schen Typus zugeordnetes Variationsprinzip . . . . . 5. VIII. 1948
- Musil, A. und E. Schramke. Rechnerische Zerlegung der Total-Dampfdruckkurven in die Partial-Druckkurven. II. Teil. Neue Methoden und deren praktische Durchführung) . . . . . 29. IV. 1948
- Lihl, F. Über die bei Röntgen-Interferenzlinien auftretenden Erscheinungen der Interferenzpunktstreuung und der kantigen Linienbegrenzung . . . . . 3. V. 1948
- Braunsteiner, E. und L. Castelliz. Magnetische Messungen an Basalt . . . . . 3. VI. 1948
- Reif, W. Historische Bemerkungen über den Yukawaschen Potentialansatz . . . . . 16. VII. 1948
- Skudrzyk, E. Grundsätzliches zur Raumakustik . . . . . 16. VII. 1948
- Sitte, K. Bericht über neuere Arbeiten an durchdringenden Schauern und durchdringenden Teilchen. II. Teil . . . . . 6. X. 1948
- Sexl, Th. Beitrag zur Theorie des Kernphotoeffektes . . . . . 4. XI. 1948
- Bergmann, O. Eine Differentialgleichung für die Phase bei der Streuung Neutron-Proton . . . . . 29. XI. 1948
- Goubeau, J. und H. Pajenkamp. Rotationsisomerie bei einigen Halogenkohlenwasserstoffen . . . . . 29. XI. 1948
- Roesler, F. C. Zum begrifflichen Apparat der Quantenmechanik . . . . . 1. XII. 1948
- Wieninger, L. und N. Achler. Über die Bildung von Mikrokristallen auf Kristallflächen bei deren Behandlung mit Po- $\alpha$ -Strahlen. Eine vorläufige Mitteilung . . . . . 4. XII. 1948
- Achler, N. Über die Entfärbung natürlicher blauer und violetter Steinsalzkristalle . . . . . 4. XII. 1948
- Booth, A. D. Design Principles of all Purpose Digital Computers . . . . . 10. XII. 1948
- Heinrich, G. und A. Klemenc. Zur Behandlung der Diffusionsvorgänge in der Atmosphäre . . . . . 17. I. 1949
- Fiebich, M. Beitrag zur Bestimmung der Elektronendichte in einer Gasentladung bei niederem Druck . . . . . 1. III. 1949
- Schedling, J. A. Über eine Wiederholung des *Oerstedschen* Versuches, wobei an Stelle einer Magnetnadel metallische Probekörper von sechs Freiheitsgraden verwendet werden . . . . . 20. III. 1949
- Kohlrausch, K. W. F. Über ein natürliches System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen . . . . . 4. IV. 1949
- Theimer, O. Quantenmechanische Interpretation von Kohlrauschs „Natürlichem System von Abschirmungskonstanten und effektiven Quantenzahlen“ . . . . . 4. IV. 1949
- Benndorf, H. Egon Schweidler . . . . . 28. IV. 1949
- Ehrenhaft, F. und E. Reeger. Über Photophorese und eine die Materie drehende Wirkung des Lichtes im Vakuum. Vorläufige Mitteilung . . . . . 9. V. 1949
- Ledinegg, E. und P. Urban. Über die Verlustwinkelbestimmung von Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante . . . . . 9. V. 1949